



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

10/080555



02/25/02

SAD

3

4.29.02

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

N.

Invenzione Industriale

MI2001 A 000383

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li

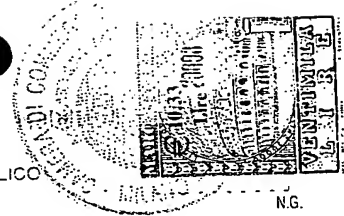
21 DIC. 2001

IL DIRIGENTE

Giorgio Romani

Ing. Giorgio ROMANI

AF 2363/03



COMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

N.G.

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A. codice 0000003297390159
 Residenza MILANO
 2) Denominazione _____ codice _____
 Residenza _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scd) _____ gruppo/sottogruppo _____

"MEMBRANE IDROFILICHE POROSE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____
 cognome nome _____

E. INVENTORI DESIGNATI

1) ARCELLA VINCENZO 3) _____
 2) GHIELMI ALESSANDRO 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione _____ tipo di priorità _____ numero di domanda _____ data di deposito _____ allegato S/R _____
 1) _____
 2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

Doc. 1) PROV n. pag. 45 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) PROV n. tav. _____ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale MI97A 001767
 Doc. 4) RIS designazione inventore
 Doc. 5) RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire

COMPILATO IL 26/02/2001

CONTINUA SI/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

p. AUSIMONT S.p.A.

obbligatorio

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2001A 000383

Reg. A.

DUEMILAUNO

il giorno

VENTISEI

del mese di FEBBRAIO

L'anno millenovecento

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, coperta di _____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

G. BACI

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

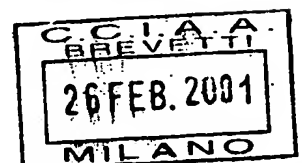
MI 20001A000383

* * * * *

La presente invenzione riguarda membrane idrofiliche e un processo per la loro preparazione, dette membrane hanno elevata permeabilità all'acqua, sono facilmente bagnabili dall'acqua, e allo stato umido mostrano una permeabilità ai gas molto più bassa rispetto alla membrana non bagnata con acqua, e utilizzate come membrane per fuel cells o celle elettrolitiche che mostrano un'elevata conducibilità.

Più in particolare le membrane della presente invenzione comprendono un supporto poroso inerte, preferibilmente a base di polimeri fluorurati comprendente uno ionomero fluorurato, preferibilmente con funzioni $-SO_3H$.

Le membrane dell'invenzione essendo caratterizzate da una elevata permeabilità all'acqua sono particolarmente adatte ad essere impiegate come membrane per scambio protonico, ad esempio nelle fuel cells o nei reattori a membrana (membrane reactors) in quanto l'elevata permeabilità all'acqua permette di ottenere celle con un migliorato funzionamento. Infatti è ben noto che uno dei problemi più rilevanti per il buon funzionamento della cella a combustibile è l'essiccamento della membrana dalla parte dell'anodo e l'eccessiva idratazione della membrana dalla parte del catodo. Una migliorata permea-



bilità della membrana all'acqua consente di ridurre questi svantaggi. Inoltre una migliorata permeabilità all'acqua della membrana consente di ottenere una minore resistenza al trasporto protonico della membrana e quindi anche una più elevata conducibilità della membrana nelle celle.

Nell'arte nota (USP 6.179.132) sono descritte membrane porose per filtrazione, e non per fuel cells, che comprendono un substrato poroso di perfluoropolimero avente la superficie completamente modificata con un copolimero perfluorurocarburi-co direttamente legato al substrato, il copolimero perfluorocarburico avente gruppi idrofilici direttamente bagnabili a contatto con acqua. In questo brevetto si afferma che la superficie del perfluoropolimero viene resa da idrofobica a idrofilica senza compromettere l'inerzia del substrato e senza diminuire significativamente la porosità del substrato. Il copolimero viene depositato sul perfluoropolimero da una soluzione sostanzialmente acquosa per ottenere una superficie del perfluoropolimero direttamente bagnabile con acqua. Questa superficie direttamente bagnabile modificata secondo il processo descritto in detto brevetto differisce dalle superfici descritte nell'arte nota modificate con polimeri perfluorocarburici, depositati da una soluzione di acqua e un solvente organico o solo di un solvente organico, in quanto queste ultime superfici non sono direttamente bagnabili a contatto con acqua. Inoltre le superfici modificate secondo l'arte nota

sopra descritte richiedono un pretrattamento complesso (solvente organico oppure shear) per permettere il bagnamento (wetting) della superficie con acqua. Le membrane porose di questo brevetto non presentano il fenomeno di "dewetting". La superficie del supporto secondo questo brevetto non é rivestita da un coating ma é solamente modificata. Dette membrane presentano permeabilità all'acqua, ma non possono essere utilizzate in fuel cells in quanto prove effettuate dalla Richiedente mostrano che esse non presentano praticamente conducibilità ionica.

Le membrane a scambio protonico, ad esempio quelle per fuel cells, dovrebbero possedere una elevata capacità di scambio protonico (conducibilità) combinata con una elevata permeabilità all'acqua. Le membrane attualmente utilizzate sono a base di Nafion® e mostrano una buona conducibilità, sufficiente per l'impiego in impianti stazionari, ma non ritenuta adeguata per il settore auto. Inoltre la permeabilità all'acqua é sostanzialmente nulla. Per migliorare il trasporto protonico e quindi la conducibilità della membrana si impiegano membrane aventi spessore ridotto. Tuttavia questi spessori non possono essere inferiori a circa 100 micron per non compromettere la stabilità meccanica della membrana stessa. Inoltre occorre notare che la permeabilità all'acqua anche di queste membrane é comunque molto bassa. Per ridurre ulteriormente lo spessore della membrana sono note membrane composite

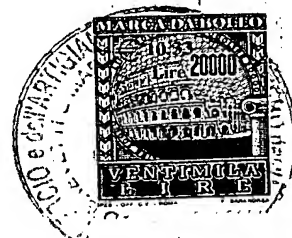
in cui uno ionomero è depositato su un supporto che ne garantisce la stabilità meccanica. In questo modo è possibile ottenere spessori inferiori a 100 micron. Ad esempio sono state realizzate membrane con spessore inferiore a 50 micron impiegando come supporto PTFE bistirato ad elevata porosità. Tuttavia queste membrane hanno lo svantaggio di avere anche in questo caso una permeabilità all'acqua sostanzialmente nulla.

Tutte le membrane per fuel cells dell'arte nota, o sul mercato, presentano permeabilità ai gas sostanzialmente nulla (Numero di Gurley > 10.000). Inoltre queste membrane una volta disidratate sono difficilmente ripristinabili, soprattutto quando gli spessori sono elevati. Questo è un aspetto non risolto fino ad oggi che rende problematico il funzionamento delle celle a combustibile.

Inoltre le fuel cells dell'arte nota utilizzano idrogeno molto puro per non avere avvelenamenti degli elettrodi a base di platino. Infatti se si utilizza idrogeno da reforming, quindi contenente CO, si assiste ad un avvelenamento rapido del platino. Secondo l'arte nota pertanto l'idrogeno da reforming deve essere purificato da CO prima di essere utilizzato nelle fuel cells.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione membrane idrofiliche che rispetto alle membrane per fuel cells dell'arte nota presentassero la seguente combinazione di proprietà:

- migliorata permeazione all'acqua;



- non presentassero il fenomeno di difficile ripristino dopo disidratazione;
- una controllabile porosità ai gas;
- una elevata conducibilità nelle celle;
- possibilità di funzionare anche con idrogeno da reforming (contenente CO) con durata superiore dell'elettrodo.

E' stato sorprendentemente e inaspettatamente trovato dalla Richiedente che é possibile risolvere il problema tecnico sopra indicato mediante le membrane qui di seguito descritte.

Costituisce un oggetto della presente invenzione membrane idrofiliche porose comprendenti un supporto inerte poroso su cui é depositato uno ionomero, dette membrane caratterizzata dal fatto di avere una conducibilità ionica in celle elettrochimiche ed una permeabilità all'acqua maggiore di $1 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$; lo ionomero essendo sotto forma amorfa ed avendo il gruppo idrofilico in forma acida.

La permeabilità all'acqua può essere anche maggiore di $10 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, o maggiore di $100 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, o anche maggiore di $500 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{atm})$, in funzione del controllo della porosità della membrana.

La permeabilità all'acqua é determinata secondo il seguente test: si colloca la membrana su un piattina metallica avente diametro di 36 mm, con fori da 0,5 mm di diametro e permeabilità maggiore di $500.000 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, posta alla base

di un cilindro verticale; si versano nel cilindro metallico 130 ml di acqua deionizzata e distillata; si chiude il cilindro e si regola la pressione all'interno alimentando azoto, effettuando 4 esperimenti di permeazione alle pressioni rispettivamente di 0,5, 1, 1,5 e 2 Atm, mantenendo costante la pressione durante ogni esperimento e operando in modo che al termine rimanga un battente d'acqua sopra la membrana; si determina la portata e quindi il flusso per ciascun valore di pressione; si determina il volume di acqua raccolto nell'unità di tempo per unità di superficie di membrana e per unità di pressione riportando i flussi ottenuti e le corrispondenti pressioni in un diagramma e calcolando la pendenza della retta, che rappresenta la permeabilità, passante per l'origine che dà il minimo scarto quadratico medio rispetto ai punti sperimentali. Le membrane utilizzate sono a base di PTFE bistirato Goretex® bistirato con porosità (dimensione media dei pori) 0,2 micron, spessore 40 micron commercializzato da Gore® Germania trattato secondo il procedimento USP 6.789.132 oppure secondo il procedimento della presente invenzione o degli esempi di confronto, la membrana avendo uno spessore di circa 40 micron.

E' stato trovato dalla Richiedente che sui supporti porosi inerti lo ionomero é distribuito sotto forma di coating sulle superfici esterne e sulle pareti interne che definiscono gli interstizi nella membrana. Fotografie al S.E.M. mostrano

che la struttura porosa del supporto anche dopo il trattamento secondo la presente invenzione rimane sostanzialmente inalterata quando la quantità di ionomero che costituisce il coating è inferiore a circa il 20% in peso. Nel caso di una membrana che utilizza come supporto un PTFE bistirato, lo ionomero si dispone in maniera uniforme ed omogenea su tutte le singole fibrille ed i nodi che costituiscono la struttura del supporto.

In funzione dell'applicazione, ad esempio se si vuole utilizzare idrogeno da reforming, può essere utile controllare la porosità della membrana, ad esempio per controllare il passaggio dei gas. Quindi le membrane porose dell'invenzione possono avere i pori parzialmente occlusi o totalmente occlusi ai gas, purché si abbia un valore di permeabilità all'acqua superiore al limite sopra indicato. L'entità dell'occlusione ai gas dipende dalla quantità di ionomero depositato sul supporto. L'occlusione ai gas viene determinata secondo ASTM 0726-58 e viene espressa come numero di Gurley. Quando il numero di Gurley è maggiore di 10.000 la membrana è totalmente occlusa ai gas.

Per avere membrane porose con i pori completamente occlusi ai gas la membrana deve contenere una quantità di ionomero superiore a circa il 30% in peso.

Le membrane porose con i pori parzialmente occlusi ai gas contengono una quantità di ionomero minore di circa il 20% in

peso. La quantità minima di ionomero che si può utilizzare per le membrane parzialmente occluse ai gas può essere anche molto bassa, dell'ordine anche di circa 0,5% in peso.

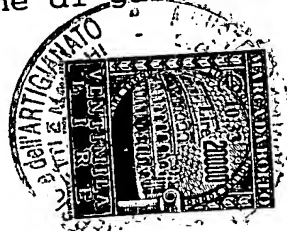
Membrane ad altissima permeabilità contengono una quantità di ionomero depositato da 0,5 a 10% in peso (supporto + ionomero).

La Richiedente ha trovato che tra il 20% e 30% in peso di ionomero é possibile trovare membrane sia parzialmente che totalmente occluse ai gas. Secondo una teoria non vincolante questa zona si potrebbe definire di transizione.

Le membrane porose dell'invenzione con i pori non completamente occlusi mostrano una elevata permeabilità ai gas quando la membrana non é bagnata d'acqua. Quando la membrana é bagnata d'acqua, é stato trovato che la permeabilità ai gas si riduce notevolmente.

E' stato trovato che le membrane porose non completamente occluse quando non sono bagnate si presentano opache. Si é trovato sorprendentemente che dette membrane a contatto con l'acqua diventano molto più trasparenti di quelle descritte nell'arte nota.

E' stato trovato dalla Richiedente che membrane porose con i pori non completamente occlusi ai gas possono essere utilmente impiegate nelle celle a combustibile quando in queste si vuole utilizzare idrogeno da reforming. In questo caso facendo funzionare la cella con una pressione di gas maggiore



sul lato del catodo (aria) di quella dell'idrogeno sull'anodo, è possibile trasferire attraverso la membrana che funge da diffusore di gas una quantità di ossigeno controllata verso l'anodo e in controcorrente con l'idrogeno da reforming (idrogeno contenente CO) che viene alimentato all'anodo. In tal modo l'ossigeno reagisce con l'ossido di carbonio impedendo a questo di avvelenare il catalizzatore (ad es. platino) dell'elettrodo ad idrogeno. Questo sistema è nettamente superiore a quelli dell'arte nota che introducono ossigeno assieme all'idrogeno reformato nella cella a combustibile. Con la membrana dell'invenzione l'elettrodo ha una durata nettamente superiore.

Le membrane con i pori completamente occlusi ai gas possono essere impiegate ad esempio nelle fuel cells quando non si utilizza idrogeno da reforming.

Esse infatti presentano la seguente combinazione di caratteristiche: permeabilità all'acqua contemporaneamente ad una migliorata capacità di scambio protonico.

Come supporto poroso si può utilizzare qualsiasi materiale inerte poroso in grado di fornire alla membrana le adatte proprietà meccaniche. Più preferibilmente si utilizza un supporto poroso a base di (per)fluoropolimeri per la loro elevata inerzia chimica, ancora più preferibilmente si utilizzano membrane porose di PTFE, preferibilmente bistirato.

Gli ionomeri contenuti nella membrana sono polimeri

(per)fluorurati, preferibilmente hanno funzionalità SO_3H e/o $-\text{COOH}$, preferibilmente SO_3H , e un peso equivalente tale da risultare amorfi. Gli ionomeri preferiti comprendono:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più monomeri fluorurati contenenti almeno un'insaturazione etilenica;
- (B) unità monomeriche fluorurate contenenti gruppi funzionali trasformabili in gruppi idrofilici, preferibilmente $-\text{SO}_2\text{F}$ e/o COOR , COF , in cui R è una radicale alchilico C_1-C_{20} o un radicale arilico C_6-C_{20} , in quantità tale da dare il peso equivalente sopra indicato, i gruppi funzionali essendo convertiti in gruppi idrofilici, preferibilmente in gruppi $-\text{SO}_3\text{H}$ e/o COOH nella membrana finale se i gruppi funzionali erano $-\text{SO}_2\text{F}$ e/o COOR , COF .

Preferibilmente i monomeri fluorurati di tipo (A) sono scelti tra:

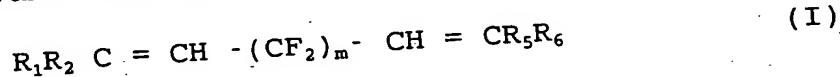
- vinilidene fluoruro (VDF);
- perfluoroolefine C_2-C_8 , preferibilmente tetrafluoroetilene (TFE);
- cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;
- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile;
- perfluoro-ossialchilvinileteri $\text{CF}_2=\text{CFOX}$, dove X è un per-

fluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eteri, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile.

Preferibilmente i monomeri fluorurati di tipo (B) sono scelti tra uno o più dei seguenti:

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$
in cui $X = Cl, F$ o CF_3 ; $n = 1-10$
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$ in cui Ar è un anello arilico;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-COF$
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CFX-COF$
in cui $X = Cl, F$ o CF_3 ; $n = 1-10$

Opzionalmente gli ionomeri fluorurati dell'invenzione possono contenere dallo 0,01 a 5% in moli di unità monomeriche derivanti da una bis-olefina di formula:



dove:

$m = 2-10$, preferibilmente 4-8;

R_1, R_2, R_5, R_6 , uguali o diversi tra loro, sono H oppure gruppi alchilici C_1-C_5 .

L'introduzione come comonomero della bis-olefina di formula (I), avente un numero di insaturazioni superiore all'unità, è vantaggioso in quanto detto comonomero ha la funzione di pre-reticolare lo ionomero in fase di polimerizzazione. L'introduzione della bis-olefina ha il vantaggio di aumentare la

lunghezza delle catene primarie che formano il reticolo finale.

Gli ionomeri (per)fluorurati che rivestono le pareti degli interstizi del supporto possono essere opzionalmente reticolati. Questo serve per controllare la porosità della membrana. Infatti la reticolazione consente di aumentare la quantità di ionomero che riveste le pareti del supporto. Gli ionomeri fluorurati dell'invenzione vengono preferibilmente utilizzati sotto forma reticolata nelle celle a combustibile.

La reticolazione può avvenire sia per via ionica che per via radicalica. Si può utilizzare anche una reticolazione mista. Preferibilmente la reticolazione avviene per via perossidica, per cui gli ionomeri devono contenere siti di attacco radicalico in catena e/o in posizione terminale alle macromolecole, ad esempio atomi di iodio e/o bromo. La reticolazione radicalica può avvenire anche sugli atomi di carbonio della bis-olefina quando lo ionomero contiene questa unità.

La reticolazione di tipo ionico avviene secondo metodi noti nell'arte degli ionomeri. Ad esempio per la reticolazione di ionomeri solfonici si aggiunge un agente di reticolazione che permette la reazione tra due gruppi $-SO_2F$. Si veda il brevetto WO 99/38897.

Preferibilmente gli ionomeri fluorurati reticolati dell'invenzione comprendono:

- unità monomeriche derivanti da TFE;



- unità monomeriche derivanti da $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$;
- unità monomeriche derivanti dalla bis-olefina di formula (I);
- atomi di iodio in posizione terminale.

Per quanto riguarda l'introduzione in catena di tali atomi di iodio e/o bromo, essa può essere realizzata tramite aggiunta, nella miscela di reazione, di comonomeri "cure-site" bromurati e/o iodurati, quali bromo e/o iodio olefine aventi da 2 a 10 atomi di carbonio (come descritto ad esempio in US 4.035.565 ed US 4.694.045), oppure iodio e/o bromo fluoroalchilvinileteri (come descritto nei brevetti US 4.745.165, US 4.564.662 ed EP 199.138), in quantità tali per cui il contenuto di comonomeri "cure-site" nel prodotto finale sia generalmente compreso tra 0,05 e 2 moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base.

In alternativa od anche in associazione ai comonomeri "cure-site", è possibile introdurre atomi di iodio e/o bromo terminali tramite aggiunta alla miscela di reazione di trasferitori di catena iodurati e/o bromurati, quali ad esempio i composti di formula $\text{R}_f(\text{I})_x(\text{Br})_y$, dove R_f è un (per)fluoroalchile od un (per)fluorocloroalchile avente da 1 a 8 atomi di carbonio, mentre x e y sono interi compresi tra 0 e 2, con $1 \leq x+y \leq 2$ (vedi ad esempio i brevetti US 4.243.770 ed US 4.943.622). E' altresì possibile impiegare come trasferitori di catena ioduri e/o bromuri di metalli alcalini od

alcalino-terrosi, secondo quanto descritto nel brevetto US 5.173.553.

Preferibilmente la reticolazione di tipo radicalico utilizza ionomeri contenenti unità della bis-olefina di formula (I) e iodio in posizione terminale.

Ad esempio quando lo ionomero è di tipo solfonico si può reticolare per via radicalica ad una temperatura compresa tra 100°C e 300°C, in funzione del tipo di perossido utilizzato, tramite aggiunta di un opportuno perossido che sia in grado di generare radicali per riscaldamento. In generale, la quantità di perossido è compresa tra 0,1% e 10% in peso rispetto al polimero. Tra essi si possono citare: dialchilperossidi, quali ad esempio di-terbutil-perossido e 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperossi)esano; dicumil perossido; dibenzoil perossido; di-terbutil perbenzoato; di-1,3-dimetil-3-(terbutilperossi)butilcarbonato. Altri sistemi perossidici sono descritti, ad esempio, nelle domande di brevetto EP 136.596 ed EP 410.351.

Inoltre possono essere aggiunti prima della reticolazione:

- (a) un co-agente di reticolazione, in quantità compresa tra 0,5 e 10%, preferibilmente tra 1 e 7% in peso rispetto al polimero; tra di essi si possono citare: triallil-cianurato; triallil-isocianurato (TAIC); tris(diallilammina)-s-triazina; triallilfosfito; N,N-diallil-acrilammide; N,N,N',N'-tetraallil-malonammide; trivinil-isocianurato;

2,4,6-trivinil-metiltrisilossano; N,N'-bisallilbiciclo-oct-7-ene-disuccinimide (BOSA); bis olefina di formula (I), triazine;

- (b) un composto metallico, in quantità comprese tra 1 e 15%, preferibilmente tra 2 e 10%, in peso rispetto al polimero, scelto tra ossidi od idrossidi di metalli divalenti, quali ad esempio Mg, Zn, Ca o Pb, eventualmente associato ad un sale di un acido debole, quali ad esempio stearati, benzoati, carbonati, ossalati o fosfiti di Ba, Na, K, Pb, Ca;
- (c) altri additivi convenzionali, quali ispessenti, pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti e simili;
- (d) filler rinforzanti inorganici o polimerici, preferibilmente PTFE opzionalmente fibrillabile. Preferibilmente i filler hanno dimensione da 10 a 100 nm, preferibilmente 10-60 nm.

Nel caso in cui nel polimero siano presenti atomi di iodio o di bromo, è preferibile al termine della reticolazione ridurre o eliminare lo iodio ed il bromo residuo. Questo si può realizzare per esempio attraverso un trattamento termico oppure chimico.

La reticolazione di tipo ionico avviene secondo metodi noti nell'arte degli ionomeri. Ad esempio per la reticolazione di ionomeri solfonici si aggiunge un agente di reticolazione che permette la reazione tra due gruppi $-SO_2F$. Si veda il bre-

vetto WO 99/38897.

Costituisce una caratteristica essenziale dell'invenzione il fatto che si utilizza uno ionomero amorfo per consentire un coating uniforme di tutte le microstrutture che formano i pori del supporto.

Per ionomeri amorfi si intendono quelli che mostrano una sostanziale assenza di cristallinità, vale a dire che all'analisi di diffrazione ai raggi X del campione non deve comparire il picco a 18° in 2θ . E' tuttavia ammessa secondo la presente invenzione la presenza di una cristallinità residua minore di 5%, preferibilmente minore di 1%, e comunque tale che la permeabilità all'acqua non sia inferiore al limite sopra indicato. In questo caso la cristallinità si calcola come indicato negli esempi.

In generale, maggiore è la quantità di gruppi solfonici presenti in catena (ionomeri a basso peso equivalente), migliore è l'efficienza di applicazione dello ionomero in termini di capacità di scambio ionico nelle applicazioni elettrochimiche. Questo parametro è rilevante anche in termini di migliorata attività del catalizzatore nelle applicazioni di catalisi quando la membrana viene utilizzata nelle reazioni catalitiche (membrane reactors). Da questo punto di vista, un parametro importante è il peso equivalente dello ionomero. Minore è il peso equivalente, maggiore è la percentuale di gruppi ionici presenti in catena. Pertanto, ionomeri a basso



peso equivalente sono desiderabili in quanto danno una superiore efficienza in applicazione.

La porosità della membrana, oltre che con la reticolazione come sopra indicato, può essere anche regolata aggiungendo nella composizione della membrana uno o più (per)fluoropolimeri. Si possono citare (per)fluoropolimeri amorfi o cristallini, gli amorfi essendo diversi dallo ionomero della membrana dell'invenzione, come ad es. un (per)fluoroelastomero, quali copolimeri TFE/(per)fluorovinileteri, TFE/VDF/HFP e/o (per)fluorovinileteri; fra i cristallini si possono citare PVDF, PFA, MFA, FEP opzionalmente modificato con vinileteri, PTFE. Preferibilmente i (per)fluoropolimeri sono di tipo ionomerico cristallino.

Nel caso in cui le membrane dell'invenzione vengono utilizzate per fuel cells che operano a caldo, a temperatura superiore a quella ambiente e fino a 150°C, gli ionomeri fluorurati dell'invenzione vengono preferibilmente utilizzati in forma reticolata e viene effettuato lo step d) del processo come sotto indicato. Quando le membrane dell'invenzione vengono utilizzate a temperatura ambiente o inferiori, lo step d) del processo sotto indicato può non essere effettuato.

Le membrane occluse possono essere utilizzate anche per osmosi inversa come membrane semipermeabili.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo di preparazione di una membrana porosa idrofili-

lica, comprendente un supporto poroso costituito da un polimero (per)fluorurato, e ionomeri (per)fluorurati amorfi, contenenti gruppi idrofilici, preferibilmente a funzionalità $-SO_3H$ oppure $-COOH$, detto processo comprendente le seguenti fasi:

- a) impregnazione del supporto poroso costituito dal polimero (per)fluorurato, con uno ionomero (per)fluorurato avente funzioni idrolizzabili, preferibilmente $-SO_2F$, $-COOR$, COF , in cui R é una radicale alchilico C_1-C_{20} o un radicale arilico C_6-C_{20} , utilizzando una soluzione in solvente organico fluorurato del composto ionomerico a concentrazione compresa tra 1 e 20 % in peso, preferibilmente tra 4 e 20% in peso fino a ottenere una membrana con i pori sostanzialmente riempiti dalla soluzione ionomerica, l'impregnazione viene effettuata a temperature comprese tra temperatura ambiente e $120^\circ C$, preferibilmente tra $15^\circ C$ e $40^\circ C$; la membrana così impregnata viene sottoposta a trattamento termico a temperature da 50 a $200^\circ C$, preferibilmente tra 120 e $160^\circ C$ fino ad eliminazione sostanziale del solvente ed ottenimento di una membrana sostanzialmente trasparente; opzionalmente lo step a) viene ripetuto fino a che la membrana risulta sostanzialmente trasparente;
- b) trattamento della membrana ottenuta in a) con alcali forti inorganici, preferibilmente acquosi, vale a dire basi che si dissociano completamente in acqua, per ottenere la

conversione dei gruppi funzionali in gruppi idrofilici, preferibilmente da $-SO_2F$ in $-SO_3^-$, e dei gruppi $-COOR$, $-COF$ in gruppi $-COO^-$;

- c) trattamento della membrana ottenuta in b) con acidi forti inorganici, vale a dire acidi che sono completamente dissociati in soluzione acquosa, ottenendo lo ionomero (per)fluorurato in forma idrofilica acida;
- d) opzionalmente trattamento con acqua a temperature comprese tra $50^\circ C$ e $100^\circ C$, eventualmente ripetuto, fino ad eliminazione dello ionomero in eccesso e pH neutro delle acque di lavaggio.

Nel passaggio a) il solvente organico fluorurato utilizzato deve essere tale da consentire la dissoluzione completa dello ionomero fluorurato alle concentrazioni indicate.

Esempi di tali solventi sono il metilperfluorobutiletere, perfluoroesano, perfluoroeptano.

Inoltre il solvente utilizzato nel passaggio a) deve avere un punto di ebollizione a pressione ambiente inferiore a $180^\circ C$, preferibilmente inferiore a $120^\circ C$.

Al termine dello step a) la membrana si può presentare opaca o trasparente. Questo dipende dalla viscosità della soluzione, dalla temperatura di impregnazione e dalla temperatura del trattamento termico. Lo step a) viene ripetuto uno o più volte fino a che si ottiene una membrana trasparente.

Nel passaggio b) gli alcali forti utilizzati sono prefe-

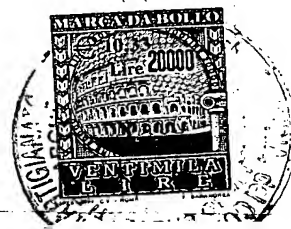
preferibilmente gli idrossidi dei metalli del Gruppo Ia. In genere si utilizzano temperature tali da ottenere una conversione del gruppo funzionale dello ionomero sufficientemente rapida. Le temperature utilizzate nel passaggio b) dipendono dalla concentrazione della base e dalla natura del gruppo funzionale dello ionomero. Ad esempio nel caso di ionomeri (per)fluorurati a funzionalità $-SO_2F$ si opera a una temperatura compresa tra 20 ed $80^\circ C$, preferibilmente tra 50 e $80^\circ C$, in modo che i tempi di trattamento sono generalmente compresi tra 2 e 4 ore.

Alla fine dello step b) lo ionomero non deve più presentare gruppi funzionali non idrolizzati. Nel caso in cui i gruppi funzionali dello ionomero siano SO_2F , si deve accertare che nella membrana non siano più presenti i gruppi $-SO_2F$. Questa verifica può ad esempio essere effettuata mediante spettroscopia IR (segnale del gruppo $-SO_2F$ a 1470 cm^{-1}).

Se il trattamento con alcali forti viene realizzato sullo ionomero avente funzionalità $-COOR$, l'idrolisi dell'estere può essere seguita con le modalità note al tecnico del ramo, fino a scomparsa dei gruppi $-COOR$.

Preferibilmente alla fine del passaggio b) vengono effettuati lavaggi con acqua fino ad ottenere un pH neutro delle acque di lavaggio.

Nello step c) il trattamento con acidi forti porta alla sostituzione completa dei gruppi salini con i corrispondenti gruppi acidi e può essere seguito titolando ad intervalli la



membrana con una soluzione titolata di soda opportunamente diluita. La temperatura alla quale viene effettuato il passaggio c) non é critica, ma si preferisce operare a temperatura ambiente.

Gli acidi forti comunemente impiegati sono H_2SO_4 , HCl , HNO_3 .

Alla fine del passaggio c) viene effettuato preferibilmente lo step d) fino ad ottenere un pH neutro delle acque di lavaggio. In pratica la membrana per ulteriori lavaggi con acqua rimane di peso costante e non rilascia più ionomero. In genere questo trattamento si effettua per un tempo compreso tra circa 5 minuti e 4 ore.

Le membrane ottenibili con il processo dell'invenzione, come detto sopra, presentano un coating sostanzialmente omogeneo su tutta la superficie interna ed esterna del supporto poroso. La quantità di ionomero che rimane sotto forma di coating é inferiore a circa il 20%, generalmente dell'ordine dal 5 al 10% rispetto al peso totale ionomero + supporto. Queste membrane porose presentano la massima permeabilità all'acqua. Al termine dello step d) le membrane dell'invenzione si presentano trasparenti finché sono bagnate con acqua. Lasciando la membrana all'aria, questa si disidrata rapidamente (qualche minuto) e diventa opaca. In questa forma la membrana é notevolmente permeabile ai gas. Le membrane opache tuttavia inaspettatamente, a contatto con acqua diventano nuovamente

trasparenti in brevissimo tempo. Pertanto le membrane dell'invenzione non presentano il fenomeno del "dewetting" come descritto sopra.

Opzionalmente nella la fase a), se lo ionomero si vuole reticolare, alla soluzione di impregnazione in a) vengono aggiunti agenti di reticolazione (a) (si veda sopra). Ad esempio per la reticolazione perossidica si aggiungono perossidi e co-agenti di reticolazione e lo ionomero contiene siti di attacco (si veda sopra) e si effettua la reticolazione dopo l'impregnazione a), operando a temperature da 100 a 300°C. Ad esempio la reticolazione può avvenire nel forno in cui si effettua il trattamento termico come indicato nello step a); oppure inserendo la membrana tra due fogli di PTFE di spessore di circa 100 micron ognuno, ed effettuando la reticolazione della membrana in pressa a temperature tra 100°C e 300°C; oppure in autoclave chiusa alle stesse temperature. Al termine della reticolazione se la membrana non é trasparente si ripete lo step a) compresa la reticolazione. Nel caso in cui nello step a) si utilizzi la reticolazione il trattamento termico indicato alla fine dello step a), che viene effettuato in questo caso dopo la fase di reticolazione, é opzionale. Con la reticolazione la quantità di ionomero in eccesso che viene poi allontanata nello step d) viene diminuita.

Le membrane ottenibili effettuando la reticolazione hanno una permeabilità all'acqua inferiore a quelle porose e questo

dipende dalla entità della reticolazione. Come limite estremo si ottengono membrane completamente occluse ai gas. Tuttavia inaspettatamente queste membrane occluse ai gas presentano ancora una buona permeabilità all'acqua, superiore ai valori sopra indicati. Tramite il processo di reticolazione si può regolare quindi la porosità della membrana e quindi la permeabilità all'acqua. Nel caso in cui il controllo della porosità venga effettuato non tramite la reticolazione ma per mezzo dell'aggiunta di un (per)fluoropolimero amorfo o cristallino, essendo diverso se amorfo dallo ionomero utilizzato nella membrana, come sopra indicato, al termine dello step d) si aggiunge il (per)fluoropolimero sciolto in un solvente in cui sia solubile. Si utilizzano metodi noti nell'arte. Ad esempio se il (per)fluoropolimero è uno ionomero cristallino, si può impiegare come soluzione di impregnazione una soluzione idroalcolica in cui preferibilmente si elimina l'alcool prima dell'impregnazione. Si veda il brevetto USP 6.179.132. Le membrane porose con i pori parzialmente occlusi e con funzioni idrofiliche, preferibilmente sotto forma di sali, ad esempio SO_3Li , possono essere usate per preparare elettrodi e separatori per applicazioni elettrochimiche, ad esempio nelle batterie al litio.

I seguenti esempi illustrano a titolo non limitativo l'invenzione.

ESEMPI

Determinazione della permeabilità all'acqua della membrana

La membrana viene montata alla base di un cilindro verticale, sorretta da una piattina metallica porosa con fori da 0,5 mm di diametro, la piattina avente diametro 36 mm e permeabilità maggiore di $500.000 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$. La permeabilità della piattina metallica é quindi tale che la resistenza opposta al passaggio dell'acqua é trascurabile rispetto a quella della membrana. La membrana viene posizionata nel dispositivo di misura in modo che risulti perfettamente piana e che non venga sollecitata dalle pressioni applicate. Nel cilindro metallico, al di sopra della membrana, vengono versati 130 ml di acqua deionizzata e distillata. Si chiude il cilindro e si regola la pressione all'interno alimentando azoto. La pressione viene letta su un manometro e viene mantenuta costante al valore prescelto utilizzando un riduttore. L'acqua che permea attraverso la membrana viene raccolta in un recipiente collocato sotto il cilindro. Si opera in modo che alla fine dell'esperimento rimangano 30 ml di acqua sopra la membrana, per evitare che si disidrati. Si determina la portata dalla pesata di acqua raccolta e dal tempo impiegato. Dividendo la portata per la superficie del setto poroso si determina il flusso. Si effettuano misure a 0,5, 1, 1,5 e 2 Atm, corrispondenti a 50 KPa, 101 KPa, 150 KPa e 202 KPa rispettivamente. Le determinazioni vengono effettuate quando la membrana opera in condi-



zioni stazionarie, vale a dire quando il flusso dell'acqua e la pressione esercitata sul liquido assumono valori costanti nel tempo. Si determina poi la permeabilità all'acqua, che è il volume raccolto nell'unità di tempo, per unità di superficie di membrana e per unità di pressione. Questo parametro viene determinato calcolando la pendenza della retta ottenuta riportando in un diagramma cartesiano il flusso in funzione della pressione. Si calcola la pendenza della retta passante per l'origine che dà il minimo scarto quadratico medio rispetto ai valori sperimentali dei flussi misurati alle pressioni di 0,5, 1, 1,5 e 2 atm.

Determinazione della permeazione all'aria (Numero di Gurley)

Il test di Gurley di permeazione all'aria misura il tempo in secondi necessario per ottenere il passaggio di 100 ml di aria sotto una pressione corrispondente a quella esercitata da una colonna di 12 cm d'acqua attraverso una membrana avente superficie di $6,45 \text{ cm}^2$ (1 sq. inch). La misura viene effettuata in un porosimetro tipo Gurley (ASTM 0726-58). Il campione viene fissato sopra il cilindro dello strumento e assicurato tra i piatti di tenuta. Il cilindro viene poi lasciato scendere delicatamente. Il cronometro automatico, collegato ad una fotocellula, viene utilizzato per registrare il tempo (secondi) necessario alla fuoriuscita dal cilindro del volume d'aria sopra indicato attraverso la membrana. Questo tempo è indicato come numero di Gurley.

Determinazione della quantità di ionomero nella membrana dell'invenzione

La quantità di ionomero attualmente presente nel campione in esame si calcola per pesata, conoscendo il peso iniziale della membrana.

Determinazione della cristallinità degli ionomeri

Il composto viene preparato per l'analisi stampando un provino dallo spessore di 0,3 mm, utilizzando apposita mascherina, tra due lastre di acciaio ricoperte di PTFE a 250°C ed applicando un carico di 16.000 Kg per un minuto. Il provino viene raffreddato velocemente e trattato una seconda volta nelle condizioni sopra descritte riducendo ulteriormente lo spessore. Alla fine il provino viene lasciato raffreddare lentamente nella pressa.

Sul provino si eseguono analisi di diffrazione ai raggi X per verificare se lo ionomero presenta il picco di cristallinità, identificato con il picco a 18° in 2θ. Se il picco di cristallinità è assente lo ionomero è amorfo. Secondo la presente invenzione è pure considerato amorfo uno ionomero che presenta un grado di cristallinità minore del 5%, detto grado di cristallinità percentuale essendo calcolato dal rapporto percentuale tra l'area del picco a 18° diviso per le aree dei picchi a 18° e 16,5°:

$$\frac{A_{18^\circ}}{A_{18^\circ} + A_{16,5^\circ}} \times 100$$

dove:

A_{18° é l'area del picco a 18° in 2θ

$A_{16,5^\circ}$ é l'area del picco a $16,5^\circ$, che identifica la fase amorfa.

Per il calcolo di ciascuna area si sono usate due curve Lorentziane perchè i due picchi sono parzialmente sovrapposti.

ESEMPIO 1

Preparazione di uno ionomero avente peso equivalente 588 g/mol

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 850 ml di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 240 g di una soluzione acquosa al 5% in peso di un fluoropolioossialchilene a terminale acido salificato con ammonio avente la seguente formula:
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$ dove $n/m = 10$, con peso molecolare medio di 527;
- 13 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$ in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02;
- 2 ml di una soluzione all'1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02.

La miscela tenuta sotto agitazione a 700 rpm viene por-

tata alla temperatura di 60°C. Sono poi alimentati nell'auto-clave 50 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 8 g/l di ammonio persolfato (APS). La pressione viene portata a 6 atm (606 KPa) assolute introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 2 min. La pressione è mantenuta a 6 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 19 g del monomero solfonico di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ e 2 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ nel solvente Galden® D02 per ogni aliquota di 9 g di TFE alimentata. La quantità totale di TFE alimentato al reattore è di 180 g. La reazione viene fermata dopo 221 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto in solido del 25% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento; il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 16 h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR è la seguente come percento in moli: 75,5% di TFE e 24,5% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 588 g/mol. Il contenuto in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF), è di 0,55%.

Lo ionomero è amorfo in quanto all'analisi ai raggi X non mostra il picco di cristallinità.



ESEMPIO 2

Preparazione di una membrana reticolata per fuel cells contenente 23% in peso di ionomero amorfo dell'esempio 1

In 26 g di metilperfluorobutilettere (HFE 7100) si sciolgono 1,32 g dello ionomero ottenuto nell'esempio 1. La soluzione di ionomero viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 μm , diametro medio dei pori 0,2 μm e peso 87 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. Su ognuno dei due lati della membrana viene depositato 1 ml di soluzione di ionomero, che viene distribuito in maniera omogenea su tutta la superficie della membrana. Dopo aver parzialmente evaporato all'aria il solvente, la membrana viene trasferita in stufa a 140°C per 4 min. Questi passaggi di impregnazione ed evaporazione del solvente vengono ripetuti una seconda volta. La membrana risulta trasparente.

Su ciascun lato della membrana vengono poi depositati 0,6 ml di una miscela di reticolanti ottenuta mescolando 6,8 g di Luperox 101 (2,5-Bis(terz-butilperossi)-2,5-dimetilesano), 14,9 g di bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ e 63,9 g di HFE 7100; la miscela viene successivamente diluita a 10 volte il suo volume con HFE 7100. Dopo parziale evaporazione del solvente all'aria, la membrana viene posta a 170°C per 15 min all'interno di un recipiente metallico chiuso, situato tra due piatti di una pressa, in modo da impedire l'allontanamento dei reticolanti per evaporazione. Dopo il processo di retico-

lazione la membrana viene smontata dal telaio. Essa risulta trasparente e pesa 330 mg.

La membrana viene attivata, ossia i gruppi solfonili SO_2F del polimero vengono trasformati in gruppi solfonici acidi SO_3H , trattando la membrana per 4 h a 70°C in una soluzione acquosa di KOH al 10% in peso, effettuando successivamente lavaggi in acqua demineralizzata, e trattando poi per 4h a temperatura ambiente in una soluzione acquosa di HCl al 20% in peso, e effettuando alla fine lavaggi con acqua demineralizzata.

La membrana viene poi tenuta immersa in acqua demineralizzata per 1h a 85°C ed essiccata in stufa a 100°C . La membrana pesa 113 mg, quindi contiene 26 mg di ionomero corrispondenti al 23% sul peso della membrana. Essa appare trasparente allo stato secco.

- Numero di Gurley: > 10000 s.
- Permeabilità all'acqua: $25 \text{ l}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm})$.

ESEMPIO 3

Determinazione della prestazione della membrana dell'es. 2 in fuel cell

La membrana viene testata in una fuel cell con area attiva 10 cm^2 a 75°C , operando con idrogeno e aria a 2,5 atm assolute su entrambi gli elettrodi, ed umidificando i gas alimentati a 80°C . La densità di corrente erogata, determinata ai voltaggi di 0,7 e 0,6 volt, risulta essere rispettivamente di

0,37 A/cm² e 0,85 A/cm².

ESEMPIO 4 CONFRONTO

Preparazione di uno ionomero cristallino avente peso equivalente di 748 g/moli.

In un'autoclave da 22 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 15 l di acqua demineralizzata;
- 480 g del monomero di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 518 g di una microemulsione di fluoropoliossialchileni precedentemente ottenuta mescolando:
 - 160,6 g di un fluoropoliossialchilene, a terminale acido salificato con ammonio, avente formula: $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$ dove $n/m = 10$ a-
vente peso molecolare medio 527;
 - 93,2 g di un olio perfluoropolietereo Galden® D02 di formula $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ dove $n/m = 20$ a-
vente peso molecolare medio 450;
 - 264,2 g di acqua.

La miscela, tenuta sotto agitazione a 540 rpm, viene portata alla temperatura di 75°C. Sono poi alimentati nell'autoclave 10 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 15 g/l di ammonio persolfato (APS). La pressione viene portata a 12 atm assolute (1212 Kpa) introducendo TFE. La reazione si innescava dopo 6 min.. La pressione è mantenuta a 12 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti

80 g del monomero solfonico di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ per ogni aliquota di 107 g di TFE che viene alimentata. La quantità totale di TFE alimentata al reattore è di 2140 g. La reazione viene fermata dopo 318 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto di solido del 18% in peso. Il lattice viene coagulato in una soluzione di acido nitrico 1M, e il coagulo ottenuto viene lavato fino alla neutralità delle acque di lavaggio.

Il polimero così ottenuto viene attivato come nell'esempio 1.

Alcuni grammi del polimero così ottenuto vengono titolati come descritto nell'esempio 1. Lo ionomero ha un peso equivalente di 748 g/moli.

Lo ionomero ha una cristallinità di 11%.

ESEMPIO 5 CONFRONTO

Preparazione di una membrana per fuel cells contenente 22% in peso dello ionomero cristallino dell'esempio 4 di confronto

Il polimero ottenuto nell'esempio 4 di confronto viene disciolto ad una concentrazione del 5% in peso in una miscela composta da metanolo, acqua e un fluoropolietere (H-Galden grado B) nelle proporzioni 85/11,6/3,4 in peso, secondo l'insegnamento della domanda di brevetto EP 1.004.615. La soluzione dello ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 μm , dia-



metro medio dei pori $0,2 \mu\text{m}$ e peso 82 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene immersa nella soluzione sopra preparata e posta in stufa a 140°C per 5 min. La membrana essiccata pesa 105 mg, vale a dire contiene 23 mg di ionomero, corrispondenti al 22% sul peso della membrana). Essa appare trasparente allo stato secco.

- Numero di Gurley: $> 10000 \text{ s.}$
- Permeabilità all'acqua: n.d.

ESEMPIO 6 CONFRONTO

Determinazione della prestazione della membrana dell'es. 5 di confronto in fuel cell

La membrana viene testata in una fuel cell con area attiva 10 cm^2 a 75°C , operando con idrogeno e aria a 2,5 atm assolute su entrambi gli elettrodi, ed umidificando i gas alimentati a 80°C . La densità di corrente erogata, determinata ai voltaggi di 0,7 e 0,6 volt, risulta essere rispettivamente di $0,21 \text{ A/cm}^2$ e $0,52 \text{ A/cm}^2$, quindi dette densità di corrente risultano rispettivamente più basse mediamente di circa 40% sia a 0,7 volt che a 0,6 volt.

ESEMPIO 7

Preparazione ionomero avente peso equivalente 524 g/moli

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 850 ml di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;

- 240 g di una soluzione acquosa al 5% in peso di un fluo-ropoliossalchilene a terminale acido salificato con ione ammonio avente formula:
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$ dove $n/m = 10$, con peso molecolare medio 527;
- 6,5 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$ in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02;
- 2 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02.

La miscela, tenuta sotto agitazione a 700 rpm, viene portata alla temperatura di 60°C. Nell'autoclave vengono in seguito alimentati 50 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 16 g/l di ammonio persolfato (APS). La pressione viene portata a 5 atm (505 KPa) assoluta introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 14 min. La pressione è mantenuta a 5 atm assoluta alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 17 g del monomero solfonico di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ e 2 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ nel solvente Galden® D02 per ogni aliquota di 8 g di TFE alimentata. La quantità totale di TFE alimentata al reattore è di 160 g. La reazione viene fermata dopo 296 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il

lattice prodotto ha un contenuto in solido del 25% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento, il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 16 h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR, come percentuale molare é la seguente: 70,9% di TFE e 29,1% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 524 g/moli. Il contenuto in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF), é di 0,30%.

Lo ionomero é amorfo in quanto all'analisi ai raggi X non si rileva il picco di cristallinità.

ESEMPIO 8

Preparazione di una membrana porosa reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 7 in quantità pari a 13% in peso

In 433 g di metilperfluorobutiletere (HFE 7100) si sciolgono 29,9 g di ionomero avente peso equivalente 524 g/moli. La soluzione di ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm, porosità (diametro medio dei pori) 0,2 µm e peso 111 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene impregnata con la soluzione su ciascun lato depositando vi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie e poi messa in stufa a 100°C per 5 min. L'operazione di impregnazione, passaggio in stufa incluso, viene ripetuta per due volte, ottenendo una

membrana trasparente.

Su ciascun lato della membrana vengono poi depositati 1,6 ml di una miscela di reticolanti ottenuta mescolando 6,8 g di Luperox 101 (2,5-Bis(terz-butilperossi)-2,5-dimetilesano), 14,9 g di bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ e 63,9 g di HFE 7100; la miscela viene successivamente diluita a 10 volte il suo volume con HFE 7100. Dopo parziale evaporazione del solvente all'aria, la membrana viene posta a 170°C per 15 min all'interno di un recipiente metallico chiuso, situato tra due piatti di una pressa, in modo da impedire l'allontanamento dei reticolanti per evaporazione. Dopo il processo di reticolazione la membrana viene smontata dal telaio. Essa risulta trasparente e pesa 429 mg. La membrana viene attivata come descritto nell'esempio 2.

La membrana viene poi tenuta immersa in acqua demineralizzata per 1h a 85°C ed essiccata in stufa a 100°C. La membrana pesa 128 mg, quindi contiene 17 mg di ionomero corrispondenti al 13% sul peso della membrana (supporto + ionomero). Essa appare bianca allo stato secco e trasparente se bagnata con acqua.

- Numero di Gurley: > 232 s.
- Permeabilità all'acqua: 350 l/(h.m².atm).



ESEMPIO 9

Determinazione della prestazione della membrana dell'es. 8 in fuel cell

La membrana viene testata in una fuel cell con area attiva 10 cm^2 a 75°C , operando con idrogeno e aria a 2,5 atm assolute su entrambi gli elettrodi, ed umidificando i gas alimentati a 80°C . La densità di corrente erogata, determinata ai voltaggi di 0,7 e 0,6 volt, risulta essere rispettivamente di $0,21 \text{ A/cm}^2$ e $0,57 \text{ A/cm}^2$.

Questa membrana mostra densità di corrente ai due voltaggi testati, uguali o superiori a quelli della membrana dell'esempio 6 di confronto, pur avendo contenuto di ionomero inferiore (nella membrana dell'es. 6 di confronto il contenuto di ionomero è di 22%) e pur essendo porosa ai gas in base al test di Gurley.

Questo è sorprendente in quanto secondo l'arte nota una membrana per funzionare nelle fuel cells deve garantire una sostanziale impermeabilità ai gas e quindi dare un numero di Gurley > 10.000 . La densità di corrente erogata utilizzando la membrana del presente esempio nella fuel cell dimostra che nelle condizioni di lavoro la membrana funziona addirittura meglio di quella dell'esempio 6 di confronto che ha un numero di Gurley elevatissimo. Quindi nelle condizioni di lavoro nella fuel cell anche la membrana del presente esempio è sostanzialmente impermeabile ai gas.

RIVENDICAZIONI

1. Membrane idrofiliche porose comprendenti un supporto inerte poroso su cui é depositato uno ionomero, dette membrane caratterizzate dal fatto di avere conducibilità ionica in celle elettrochimiche e una permeabilità all'acqua maggiore di $1 \text{ l}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Atm})$; lo ionomero essendo sotto forma amorfa ed avendo il gruppo idrofilico in forma acida.
2. Membrane secondo la rivendicazione 1 aventi pori parzialmente o totalmente occlusi ai gas.
3. Membrane con i pori totalmente occlusi ai gas secondo le rivendicazioni 1-2 contenenti una quantità di ionomero superiore a circa il 30% in peso.
4. Membrane con i pori parzialmente occlusi ai gas secondo le rivendicazioni 1-2 contenenti una quantità di ionomero minore di circa il 20% in peso.
5. Membrane secondo le rivendicazioni 1-4 in cui il supporto poroso é costituito da (per)fluoropolimeri, preferibilmente PTFE, ancor più preferibilmente PTFE bistirato.
6. Membrane secondo le rivendicazioni 1-5 in cui gli ionomeri sono polimeri (per)fluorurati e preferibilmente hanno funzionalità SO_3H e/o $-\text{COOH}$, preferibilmente SO_3H , e un peso equivalente tale da risultare amorfi.
7. Membrane secondo la rivendicazione 6 in cui gli ionomeri comprendono:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più monomeri fluorurati contenenti almeno un'insaturazione etilenica;
- (B) unità monomeriche fluorurate contenenti gruppi funzionali trasformabili in gruppi idrofilici, preferibilmente $-SO_2F$ e/o $COOR$, COF , in cui R è un radicale alchilico C_1-C_{20} o un radicale arilico C_6-C_{20} , in quantità tale da dare il peso equivalente sopra indicato, i gruppi funzionali essendo convertiti in gruppi idrofilici, preferibilmente in gruppi $-SO_3H$ e/o $COOH$ nella membrana finale se i gruppi funzionali erano $-SO_2F$ e/o $COOR$, COF .
8. Membrane secondo la rivendicazione 7 in cui i monomeri fluorurati di tipo (A) sono scelti tra i seguenti:
- vinilidene fluoruro (VDF);
 - perfluoroolefine C_2-C_8 , preferibilmente tetrafluoroetilene (TFE);
 - cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;
 - (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile;
 - perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è un perfluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi

eterei, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile.

9. Membrane secondo le rivendicazioni 7-8 in cui i monomeri fluorurati di tipo (B) sono scelti tra i seguenti:

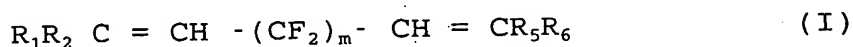
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$

in cui $X = Cl, F$ o CF_3 ; $n = 1-10$;

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$;
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$ in cui Ar é un anello arilico;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-COF$;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CFX-COF$

in cui $X = Cl, F$ o CF_3 ; $n = 1-10$.

10. Membrane secondo le rivendicazioni 1-9 in cui gli ionomeri contengono da 0,01 a 5% in moli di unità monomeriche derivanti da una bis-olefina di formula:



dove:

$m = 2-10$, preferibilmente 4-8;

R_1, R_2, R_5, R_6 , uguali o diversi tra loro, sono H oppure gruppi alchilici C_1-C_5 .

11. Membrane secondo le rivendicazioni 1-10 in cui gli ionomeri comprendono:

- unità monomeriche derivanti da TFE;
- unità monomeriche derivanti da $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$;
- unità monomeriche derivanti dalla bis-olefina di formula (I);



- atomi di iodio in posizione terminale.
12. Membrane secondo le rivendicazioni 1-11 in cui lo ionomero amorfo mostra una sostanziale assenza di cristallinità.
 13. Membrane secondo le rivendicazioni 1-11 in cui lo ionomero amorfo ha una cristallinità residua minore di 5%, preferibilmente minore di 1%.
 14. Membrane secondo le rivendicazioni 1-13 in cui gli ionomeri (per)fluorurati sono reticolati.
 15. Membrane secondo le rivendicazioni 1-13 contenenti uno o più (per)fluoropolimeri amorfi o cristallini, gli amorfi essendo diversi dallo ionomero utilizzato nella membrana.
 16. Membrane secondo la rivendicazione 15 in cui i (per)fluoropolimeri sono di tipo ionomerico cristallino.
 17. Uso delle membrane secondo le rivendicazioni 1-16 in celle elettrochimiche.
 18. Uso delle membrane secondo la rivendicazione 17 per fuel cells.
 19. Uso delle membrane secondo la rivendicazione 18 in cui nelle fuel cells si utilizzano le membrane della rivendicazione 4 e si impiega una pressione d'aria al lato catodo maggiore di quella dell'idrogeno a lato anodo, l'idrogeno alimentato proveniente da reforming e quindi contenente CO.
 20. Processo per preparare membrane porose idrofiliche secondo

do le rivendicazioni 1-16, comprendenti un supporto poroso costituito da un polimero (per)fluorurato, e ionomeri (per)fluorurati amorfi, contenenti gruppi idrofilici, preferibilmente a funzionalità $-SO_3H$ oppure $-COOH$, detto processo comprendente le seguenti fasi:

- a) impregnazione del supporto poroso costituito dal polimero (per)fluorurato, con uno ionomero (per)fluorurato avente funzioni idrolizzabili, preferibilmente $-SO_2F$, $-COOR$, COF , in cui R é una radicale alchilico C_1-C_{20} o un radicale arilico C_6-C_{20} , utilizzando una soluzione in solvente organico fluorurato del composto ionomerico a concentrazione compresa tra 1 e 20 % in peso, preferibilmente tra 4 e 20% in peso fino a ottenere una membrana con i pori sostanzialmente riempiti dalla soluzione ionomerica, l'impregnazione viene effettuata a temperature comprese tra temperatura ambiente e $120^{\circ}C$, preferibilmente tra $15^{\circ}C$ e $40^{\circ}C$; la membrana così impregnata viene sottoposta a trattamento termico a temperature da 50 a $200^{\circ}C$, preferibilmente tra 120 e $160^{\circ}C$ fino ad eliminazione sostanziale del solvente ed ottenimento di una membrana sostanzialmente trasparente, opzionalmente lo step a) viene ripetuto fino a che la membrana risulta sostanzialmente trasparente;
- b) trattamento della membrana ottenuta in a) con alcali

forti inorganici, preferibilmente acquosi, vale a dire basi che si dissociano completamente in acqua, per ottenere la conversione dei gruppi funzionali in gruppi idrofilici, preferibilmente da $-SO_2F$ in $-SO_3^-$ e dei gruppi $-COOR$, $-COF$ in gruppi $-COO^-$;

- c) trattamento della membrana ottenuta in b) con acidi forti inorganici, vale a dire acidi che sono completamente dissociati in soluzione acquosa, ottenendo lo ionomero (per)fluorurato in forma idrofilica acida;
- d) opzionalmente trattamento con acqua a temperature comprese tra $50^\circ C$ e $100^\circ C$, eventualmente ripetuto, fino ad eliminazione dello ionomero in eccesso e pH neutro delle acque di lavaggio.
21. Procedimento secondo la rivendicazione 20 in cui nel passaggio a) il solvente ha un punto di ebollizione a pressione ambiente inferiore a $180^\circ C$, preferibilmente inferiore a $120^\circ C$.
22. Procedimento secondo le rivendicazioni 20-21 in cui nel passaggio b) gli alcali forti utilizzati sono gli idrossidi dei metalli del Gruppo Ia.
23. Procedimento secondo le rivendicazioni 20-22 in cui alla fine del passaggio b) vengono effettuati lavaggi con acqua fino ad ottenere un pH neutro delle acque di lavaggio.

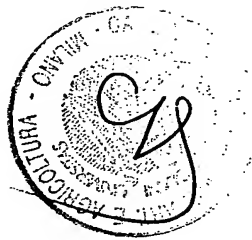
24. Processo secondo le rivendicazioni 20-23 in cui lo ionomero viene reticolato aggiungendo alla soluzione di impregnazione a) agenti di reticolazione.
25. Processo secondo la rivendicazione 24 in cui la reticolazione avviene aggiungendo perossidi alla soluzione di impregnazione e operando a temperature da 100 a 300°C.

Milano, 26 FEB. 2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



I, ROSARIA CALDERARO
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on February 26, 2001 (No. MI2001 A 000383)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

.....*Calderaro*.....

Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.

MI2001 A 000383

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minuted.

Rome, DEC. 21, 2001

Signed for the Director
of the Department

Eng. Giorgio ROMANI

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2368/031

A. APPLICANT (1)

applicant's code ☐ residence code ☐
1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000003297390159
2) Surname, name/company, type
town, (prov.)/country identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐ prof. ref. no. ☐
Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151
Name of patent agency SAMA PATENTS
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name
Address no. town post code (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./suoc.):
"POROUS HYDROPHILIC MEMBRANES"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name
1) ARCELLA VINCENZO
2) GHIELMI ALESSANDRO
Surname, name
3)
4)

F. PRIORITY:

priority code ☐
country type number date
1)
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) <input type="checkbox"/> <u>2</u>	RES/YES	no <input type="checkbox"/> <u>45</u>	description with abstract and claims drawing figures power of attorney /reference to general power MI97A 001767 designation of inventor documents of ownership with Italian translations authorisation complete name of applicant
2) <input type="checkbox"/>	RES/YES	no <input type="checkbox"/>	
3) <input type="checkbox"/> <u>1</u>	RES/YES/NO		
4) <input type="checkbox"/> <u>1</u>	RES/YES/NO		
5) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO	no <input type="checkbox"/>	
6) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO		
7) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO		

8) receipt for payment of fee 565.000= date

Certified copy of this document required? YES/NO

YES

COMPILED ON 26/02/2001

THE APPLICANT(S) p. AUSIMONT S.p.A.
SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

CONTINUATION YES/NO NO

C.C.I.A.A. MILANO code 15
PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI2001A 000383 Reg. A
Nineteen hundred and 2001 day 26 or the month of FEBRUARY

The above mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 001 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

THE REGISTRAR
G. SURACI

POROUS HYDROPHILIC MEMBRANES

ABSTRACT

Porous hydrophilic membranes comprising a porous inert support on which an ionomer is deposited, said membranes characterized in that they have an ionic conductivity and a water permeability higher than 1 l/(h.m².Atm).

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The present invention relates to hydrophilic membranes and a process for preparing them, said membranes having a high water permeability, being easily wettable by water, and in the wet state they show a much lower permeability to gases than the not wetted membrane with water, and used as membranes for fuel cells or electrolytic cells they show a high conductivity.

More specifically the membranes of the present invention comprise an inert porous support, preferably based on fluorinated polymers comprising a fluorinated ionomer, preferably having $-SO_3H$ functions.

The membranes of the invention, being characterized by a high water permeability, are particularly suitable to be used as proton exchange membranes, for example in fuel cells or in membrane reactors since the high water permeability allows to obtain cells having an improved functioning. In fact it is well known that one of the most important problems for the good functioning of the fuel cell is the membrane drying at the anode side and the excessive membrane hydration from the cathode side. A better permeability of the membrane to water

allows to reduce these drawbacks. Besides an improved water permeability of the membrane allows to obtain a lower resistance to proton transport of the membrane and therefore even a higher conductivity of the membrane in the cells.

In the prior art (USP 6,179,132), porous membranes for filtration, and not for fuel cells, are described which comprise a porous perfluoropolymer substratum having the surface completely modified by a perfluorocarbon copolymer directly bound to the substratum, the perfluorocarbon copolymer having hydrophilic groups directly wettable at contact with water. In said patent it is stated that the perfluoropolymer surface is rendered from hydrophobic to hydrophilic without compromising the substratum inertia and without meaningfully decreasing the substratum porosity. The copolymer is deposited on the perfluoropolymer from a substantially aqueous solution to obtain a perfluoropolymer surface directly wettable with water. This directly wettable surface modified according to the process described in said patent differs from the surfaces described in the prior art modified with perfluorocarbon polymers, deposited from a solution of water and an organic solvent or of an organic solvent alone, since these latter surfaces are not directly wettable at contact with water. Besides the above described surfaces modified according to the prior art require a complex pretreatment (organic solvent or

shear) to allow the surface wetting with water. The porous membranes of said patent do not show the dewetting phenomenon. The support surface according to said patent is not coated by a coating but it is only modified. Said membranes show water permeability, but they cannot be used in fuel cells since tests carried out by the Applicant show that they do not show substantial ionic conductivity.

The proton exchange membranes, for example those for fuel cells, should show a high proton exchange capability (conductivity) combined with a high water permeability. The membranes at present used are Nafion[®] based and show a good conductivity, sufficient for the use in stationary plants, but not deemed suitable for the car field. Besides the water permeability is substantially absent. To improve the proton transport and therefore the membrane conductivity, membranes having a reduced thickness are used. However these thicknesses cannot be lower than about 100 microns in order not to jeopardize the mechanical stability of the membrane. Furthermore it is to be noted that the water permeability also of these membranes is anyway very low. To further reduce the membrane thickness, composite membranes are known wherein an ionomer is deposited on a support which guarantees the mechanical stability thereof. It is thus possible to obtain thicknesses lower than 100 microns. For example membranes

having a thickness lower than 50 microns have been obtained by using as a support bistretched PTFE having a high porosity. However these membranes have the drawback to have also in this case a water permeability substantially absent.

All the membranes for fuel cells of the prior art, or on the market, show a permeability to gases substantially absent (Gurley number $> 10,000$). Besides these membranes once dehydrated are regenerable with difficulty, especially when the thicknesses are high. This is up to now an unsolved aspect which makes it difficult the fuel cells functioning.

Besides the fuel cells of the prior art use very pure hydrogen to have poisonings of the platinum-based electrodes. In fact if hydrogen from reforming, therefore containing CO, is used, one observes a quick platinum poisoning. According to the prior art the hydrogen from reforming must be purified from CO before being used in fuel cells.

The need was felt to have available hydrophilic membranes which with respect to the membranes for fuel cells of the prior art showed the following combination of properties:

- improved water permeability;
- absence of the phenomenon of difficult regeneration after dehydration;
- a controllable porosity to gases;
- a high conductivity in the cells;

- possibility to operate also with hydrogen from reforming (containing CO) having a higher electrode life.

It has been surprisingly and unexpectedly found by the Applicant that it is possible to solve the above mentioned technical problem by the membranes described hereinafter.

An object of the present invention are porous hydrophilic membranes comprising a porous inert support on which an ionomer is deposited, said membranes characterized in that they have an ionic conductivity in electrochemical cells and a water permeability higher than $1 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$; the ionomer being under amorphous form and having the hydrophilic group in acid form.

The water permeability can even be higher than $10 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, or higher than $100 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, or even higher than $500 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{atm})$, in connection with the control of the membrane porosity.

The water permeability is determined according to the following test: the membrane is placed on a metal plate having a diameter of 36 mm, with holes having a diameter of 0.5 mm and permeability higher than $500,000 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, placed at the base of a vertical cylinder; 130 ml of deionized and distilled water are poured into the metal cylinder; the cylinder is closed and the internal pressure is regulated by feeding nitrogen, carrying out 4 permeation experiments at the

pressures of 0.5, 1, 1.5 and 2 Atm, respectively, maintaining the pressure constant during each experiment and operating so that at the end a water head remains above the membrane; the flow-rate and then the flow for each pressure value are determined; the water volume collected for time unit for membrane surface unit and for pressure unit is determined reporting the obtained flows and the corresponding pressures in a diagram and determining the slope of the straight line, which represents the permeability, passing through the origin point which gives the minimum mean square deviation with respect to the experimental points. The used membranes bistretched PTFE-based Goretex® having a porosity of 0.2 microns (pore average size), a thickness of 40 microns, commercialized by Gore® Germany, treated according to the process of USP 6,789,132 or according to the process of the present invention or of the comparative Examples, the membrane having a thickness of about 40 microns.

It has been found by the Applicant that on the inert porous supports the ionomer is distributed under the form of coating on the external surfaces and on the inner walls which define the membrane interstices. S.E.M photographs show that the support porous structure even after the treatment according to the present invention remains substantially unchanged when the ionomer amount forming the coating is lower than

about 20% by weight. When a membrane uses as a support a bi-stretched PTFE, the ionomer places itself uniformly and homogeneously on all the single fibrils and knots forming the support structure.

Depending on the application, for example if one wants to use hydrogen from reforming, it can be useful to control the membrane porosity, for example to control the gas flowing. Therefore the porous membranes of the invention can have the pores partially or totally occluded to gases, provided that there is a water permeability value higher than the above mentioned limit. The gas occlusion entity depends on the ionomer amount deposited on the support. The gas occlusion is determined according to ASTM 0726-58 and is expressed as Gurley number. When the Gurley number is higher than 10,000 the membrane is totally occluded to gases.

To obtain a porous membranes with pores completely occluded to gases, the membrane must contain an ionomer amount higher than about 30% by weight.

The porous membranes having partially occluded pores to gases contain an ionomer amount lower than about 20% by weight. The minimum ionomer amount which can be used for the membranes partially occluded to gases can also be very low, even of the order of about 0.5% by weight.

Membranes having a very high permeability contain a depo-

sited ionomer amount from 0.5 to 10% by weight (support + ionomer).

The Applicant has found that between 20% and 30% by weight of ionomer it is possible to find membranes both partially and totally occluded to gases. According to a non binding theory this zone could be defined a transition zone.

The porous membranes of the invention having pores not completely occluded show a high gas permeability when the membrane is not wetted by water. When the membrane is wetted by water, it has been found that the gas permeability notably reduces.

It has been found that porous membranes not completely occluded to gases, when not wetted, appear opaque. It has been surprisingly found that said membranes at contact with water become much more transparent than those described in the prior art.

It has been found by the Applicant that porous membranes having pores not completely occluded to gases can usefully be employed in fuel cells when in these hydrogen from reforming is desired to be used. In this case by letting the cell function with a higher gas pressure at the cathode side (air) than that of the hydrogen at the anode, it is possible to transfer through the membrane which acts as gas diffuser a controlled oxygen amount towards the anode and in counter-

current with the hydrogen from reforming (hydrogen containing CO) which is fed to the anode. In this way the oxygen reacts with the carbon oxide preventing it to poison the catalyst (for example platinum) of the hydrogen electrode. This system is clearly better than those of the prior art which introduce oxygen together with the reformed hydrogen in the fuel cell. With the membrane of the invention the electrode has a clearly higher life.

The membranes having pores completely occluded to gases can be used for example in fuel cells when hydrogen from reforming is not used.

They show in fact the following combination of properties: water permeability contemporaneously to an improved proton exchange capability.

As porous support, any porous inert material able to give the membrane the suitable mechanical properties can be used. More preferably a porous support based on (per)fluoropolymers is used for their high chemical inertia, still more preferably, porous membranes of preferably bistretched PTFE are used.

The ionomers contained in the membrane are (per)fluorinated polymers, preferably having $-SO_3H$ and/or $-COOH$ functionality, preferably $-SO_3H$, and an equivalent weight such as to result amorphous. The preferred ionomers comprise:

- (A) monomeric units deriving from one or more fluorinated monomers containing at least one ethylene unsaturation;
- (B) fluorinated monomeric units containing functional groups transformable into hydrophilic groups, preferably $-\text{SO}_2\text{F}$ and/or $-\text{COOR}$, $-\text{COF}$, wherein R is a C_1 - C_{20} alkyl radical or a C_6 - C_{20} aryl radical, in such an amount to give the above indicated equivalent weight, the functional groups being converted into hydrophilic groups, preferably into $-\text{SO}_3\text{H}$ and/or $-\text{COOH}$ groups in the final membrane if the functional groups were $-\text{SO}_2\text{F}$ and/or $-\text{COOR}$, $-\text{COF}$.

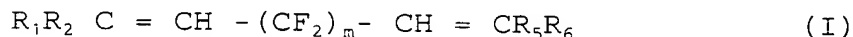
Preferably the fluorinated monomers of type (A) are selected from:

- vinylidene fluoride (VDF);
- C_2 - C_8 perfluoroolefins, preferably tetrafluoroethylene (TFE);
- C_2 - C_8 chloro- and/or bromo- and/or iodo-fluoroolefins, such as chlorotrifluoroethylene (CTFE) and bromotrifluoroethylene;
- $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (per)fluoroalkylvinylethers (PAVE), wherein R_f is a C_1 - C_6 (per)fluoroalkyl, for example trifluoromethyl, bromodifluoromethyl, pentafluoropropyl;
- $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ perfluoro-oxyalkylvinylethers, wherein X is a C_1 - C_{12} perfluoro-oxyalkyl having one or more ether groups, for example perfluoro-2-propoxy-propyl.

Preferably the fluorinated monomers of type (B) are selected from one or more of the following:

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$
wherein $X = Cl, F$ or CF_3 ; $n = 1-10$;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$ wherein Ar is an aryl ring;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-COF$
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CFX-COF$
wherein $X = Cl, F$ or CF_3 ; $n = 1-10$.

Optionally the fluorinated ionomers of the invention can contain from 0.01 to 5% by moles of monomeric units deriving from a bis-olefin of formula:



wherein:

$m = 2-10$, preferably 4-8;

R_1, R_2, R_5, R_6 , equal to or different from each other, are H or C_1-C_5 alkyl groups.

The introduction as comonomer of the bis-olefin of formula (I), having a number of unsaturations higher than the unit, is advantageous since said comonomer has the purpose to pre-crosslink the ionomer during the polymerization. The bis-olefin introduction has the advantage to increase the length of the primary chains forming the final reticule.

The (per)fluorinated ionomers which cover the support interstice walls can optionally be crosslinked. This is useful to control the membrane porosity. In fact crosslinking allows to increase the ionomer amount which coats the support walls. The fluorinated ionomers of the invention are preferably used under crosslinked form in fuel cells.

Crosslinking can take place both by ionic and radical route. A mixed crosslinking can also be used. Preferably crosslinking takes place by peroxy route, wherefore the ionomers must contain radical attack sites in the chain and/or in end position of the macromolecules, for example iodine and/or bromine atoms. The radical crosslinking can take place also on the carbon atoms of the bis-olefin when the ionomer contains said unit.

Crosslinking of ionic type takes place according to known methods of the ionomer prior art. For example for the sulphonic ionomers crosslinking, a crosslinking agent is added which allows the reaction between two $-SO_2F$ groups. See patent WO 99/38,897.

Preferably the crosslinked fluorinated ionomers of the invention comprise:

- monomeric units deriving from TFE;
- monomeric units deriving from $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$;
- monomeric units deriving from the bis-olefin of formula

(I);

- iodine atoms in terminal position.

As regards the introduction in the chain of such iodine and/or bromine atoms, it can be carried out by addition, in the reaction mixture, of brominated and/or iodinated "cure-site" comonomers, such as bromo and/or iodo olefins having from 2 to 10 carbon atoms (as described for example in USP 4,035,565 and USP 4,694,045), or iodo and/or bromo fluoroalkylvinylethers (as described in USP 4,745,165, USP 4,564,662 and EP 199,138), in such amounts whereby the content of "cure-site" comonomers in the final product is generally in the range 0.05-2 moles per 100 moles of the other basic monomeric units.

Alternatively or also in combination with cure-site comonomers it is possible to introduce end iodine and/or bromine atoms by addition to the reaction mixture of iodinated and/or brominated chain transfer agents, such for example the compounds of formula $R_f(I)_x(Br)_y$, wherein R_f is a (per)fluoroalkyl or a (per)fluorochloroalkyl group having from 1 to 8 carbon atoms, while x and y are integers comprised between 0 and 2, with $1 \leq x+y \leq 2$ (see for example USP 4,243,770 and USP 4,943,622). It is also possible to use as chain transfer agents iodides and/or bromides of alkaline or alkaline-earth metals, according to USP 5,173,553.

Preferably the crosslinking of radical type uses ionomers containing units of the bis-olefin of formula (I) and iodine in the end position.

For example when the ionomer is of sulphonic type, one can crosslink by radical route at a temperature in the range 100°C-300°C, depending on the type of the used peroxide, by addition of a suitable peroxide able to generate radicals by heating. Generally, the peroxide amount is in the range 0.1%-10% by weight with respect to the polymer. Among them it can be mentioned: dialkylperoxides, such as for example di-terbutyl-peroxide and 2,5-dimethyl-2,5-di(terbutylperoxy)hexane; dicumyl peroxide; dibenzoyl peroxide; diterbutyl perbenzoate; di-1,3-dimethyl-3-(terbutylperoxy)butylcarbonate. Other peroxidic systems are described, for example, in patent applications EP 136,596 and EP 410,351.

Furthermore it can be added before crosslinking:

- (a) a crosslinking co-agent, in an amount in the range 0.5-10%, preferably 1-7% by weight with respect to the polymer; among them, we can mention: triallyl-cyanurate; triallyl-isocyanurate (TAIC); tris(diallylamine)-s-triazine; triallylphosphite; N,N-diallyl-acrylamide; N,N',N',N'-tetraallyl-malonamide; trivinyl-isocyanurate; 2,4,6-trivinyl-methyltrisiloxane; N,N'-bisallylbicyclo-oct-7-ene-disuccinimide (BOSA); bis olefin of formula

- (I), triazine;
- (b) a metal compound, in amounts in the range 1-15%, preferably 2-10%, by weight with respect to the polymer, selected from oxides or hydroxides of divalent metals, such as for example Mg, Zn, Ca or Pb, optionally combined with a weak acid salt, such as for example stearates, benzoates, carbonates, oxalates or phosphites of Ba, Na, K, Pb, Ca;
- (c) other conventional additives, such as thickeners, pigments, antioxidants, stabilizers and the like;
- (d) inorganic or polymer reinforcing fillers, preferably PTFE, optionally fibrillable. Preferably fillers have sizes from 10 to 100 nm, preferably 10-60 nm.

When in the polymer iodine or bromine atoms are present, it is preferable at the end of the crosslinking to reduce or eliminate the residual iodine and bromine. This can be carried out for example by a thermal or chemical treatment.

The crosslinking of ionic type takes place according to methods known in the ionomer prior art. For example for the crosslinking of sulphonic ionomers a crosslinking agent is added which allows the reaction between two $\text{-SO}_2\text{F}$ groups. See patent WO 99/38,897.

An essential feature of the invention is that an amorphous ionomer is used to allow an uniform coating of all the

microstructures forming the support pores.

By amorphous ionomers, those showing a substantial absence of crystallinity are meant, i.e., at the X rays diffraction analysis of the specimen, the peak at 18° at 2θ must be absent. It is however allowed according to the present invention the presence of a residual crystallinity lower than 5%, preferably lower than 1%, and anyway such that the water permeability is not lower than the above indicated limit. In this case the crystallinity is calculated as indicated in the Examples.

Generally, the higher the amount of sulphonic groups present in the chain (low equivalent weight ionomers), the better the efficiency of the ionomer application in terms of ionic exchange capability in electrochemical applications. This parameter is meaningful also in terms of improved catalyst activity in catalysis applications when the membrane is used in catalytic reactions (membrane reactors). From this point of view an important parameter is the ionomer equivalent weight. The less the equivalent weight, the higher the percentage of ionic groups present in the chain. Therefore, ionomers having low equivalent weight are desirable since they give a superior application efficiency.

The membrane porosity, in addition to the crosslinking as above indicated, can also be controlled by adding in the

membrane composition one or more (per)fluoropolymers. Amorphous or crystalline (per)fluoropolymers can be mentioned, the amorphous ones being different from the ionomer of the membrane of the invention, such as for examples a (per)fluoroelastomer, such as copolymers TFE/(per)fluorovinylethers, TFE/VDF/HFP and/or (per)fluorovinylethers; among the crystalline ones PVDF, PFA, MFA, FEP optionally modified with vinylethers, PTFE can be mentioned. Preferably the (per)fluoropolymers are of crystalline ionomeric type.

When the membranes of the invention are used for hot operating fuel cells, at a temperature higher than the room one and up to 150°C, the fluorinated ionomers of the invention are preferably used in crosslinked form and step d) of the process as mentioned below is carried out. When the membranes of the invention are used at room or lower temperature, step d) of the process indicated below may not be carried out.

The occluded membranes can be used also for reverse osmosis as semipermeable membranes.

A further object of the present invention is a process for preparing a hydrophilic porous membrane, comprising a porous support formed by a (per)fluorinated polymer, and amorphous (per)fluorinated ionomers, containing hydrophilic groups, preferably having -SO₃H or -COOH functionality, said process comprising the following steps:

- a) impregnation of the porous support formed by the (per)fluorinated polymer, with a (per)fluorinated ionomer having hydrolyzable groups, preferably $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COF}$, wherein R is a $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyl radical or a $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ aryl radical, using a solution of the ionomeric compound in fluorinated organic solvent at a concentration in the range 1-20% by weight, preferably 4-20% by weight till obtaining a membrane having the pores substantially filled by the ionomeric solution, the impregnation is carried out at temperatures comprised between the room temperature and 120°C , preferably between 15°C and 40°C ; the so impregnated membrane is subjected to thermal treatment at temperatures from 50° to 200°C , preferably from 120° to 160°C till substantial removal of the solvent and obtainment of a substantially transparent membrane; optionally step a) is repeated until the membrane appears substantially transparent;
- b) treatment of the membrane obtained in a) with inorganic strong, preferably aqueous, alkales, i.e. bases which are completely dissociated in water, to obtain the conversion of the functional groups into hydrophilic groups, preferably from $-\text{SO}_2\text{F}$ into $-\text{SO}_3^-$, and of the $-\text{COOR}$, $-\text{COF}$ groups into $-\text{COO}^-$ groups;
- c) treatment of the membrane obtained in b) with inorganic

strong acids, i.e. acids which are completely dissociated in aqueous solution, obtaining the (per)fluorinated ionomer in acid hydrophilic form;

- d) optionally treatment with water at temperatures in the range 50°C-100°C, optionally repeated, until removal of the ionomer in excess and neutral pH of the washing waters.

In step a) the used fluorinated organic solvent must be such as to allow the complete dissolution of the fluorinated ionomer at the indicated concentrations. Examples of said solvents are methylperfluorobutylether, perfluorohexane, perfluoroheptane. Besides the used solvent in step a) must have a boiling point at room pressure lower than 180°C, preferably lower than 120°C.

At the end of step a) the membrane can appear opaque or transparent. This depends on the solution viscosity, on the impregnation temperature and on the thermal treatment temperature. Step a) is repeated one or more times until a transparent membrane is obtained.

In step b) the used strong alkalis are preferably the hydroxides of the Group Ia metals. Generally temperatures are used such as to obtain a sufficiently rapid conversion of the ionomer functional group. The temperatures used in step b) depend on the base concentration and on the nature of the io-

nomer functional group. For example in the case of (per)-fluorinated ionomers having $\text{-SO}_2\text{F}$ functionality, a temperature in the range $20^\circ\text{-}80^\circ\text{C}$, preferably $50^\circ\text{-}80^\circ\text{C}$, is used so that the treatment times are generally comprised between 2 and 4 hours.

At the end of step b) the ionomer must not show non hydrolyzed functional groups any more. When the ionomer functional groups are $\text{-SO}_2\text{F}$, it must be verified that the $\text{-SO}_2\text{F}$ groups are no longer present in the membrane. This control can for example be carried out by IR spectroscopy (signal of the $\text{-SO}_2\text{F}$ group at 1470 cm^{-1}). If the treatment with strong alkales is carried out on the ionomer having -COOR functionality, the ester hydrolysis can be followed with the methods known to the skilled in the field, until disappearance of the -COOR groups.

Preferably at the end of step b) washings with water are carried out till obtaining a neutral pH of the washing waters.

In step c) the treatment with strong acids leads to the complete substitution of the salified groups in the corresponding acid groups and it can be followed by titrating at intervals the membrane with a suitably diluted titrated soda solution. The temperature at which step c) is carried out is not critical, but preferably one operates at room temperature. The commonly used strong acids are H_2SO_4 , HCl , HNO_3 .

At the end of step c), step d) is preferably carried out until a neutral pH of the washing waters is obtained. In

practice for additional washings with water the membrane weight remains constant and does not release ionomer any longer. Generally said treatment is carried out for a time comprised between about 5 minutes and 4 hours.

The membranes obtainable with the process of the invention, as said above, show a substantially homogeneous coating on the whole internal and external surface of the porous support. The ionomer amount which remains under the form of coating is lower than about 20%, generally of the order from 5 to 10% with respect to the total weight ionomer + support. These porous membranes show the maximum water permeability. At the end of step d) the membranes of the invention appear transparent until they are wetted with water. By leaving the membrane at the air, this quickly dehydrates (some minutes) and becomes opaque. Under this form the membrane is notably gas permeable. However the opaque membranes, unexpectedly, at contact with water become transparent again in a very short time. Therefore the membranes of the invention do not show the dewetting phenomenon as above described.

Optionally in step a), if one wants the ionomer to be crosslinked, crosslinking agents (a) are added to the impregnation solution in a) (see above). For example for the peroxidic crosslinking, peroxides and crosslinking coagents are added and the ionomer that contains attack sites (see above)

and the crosslinking is carried out after the impregnation a), working at temperatures from 100° to 300°C. For example crosslinking can take place in the oven wherein the thermal treatment is carried out as mentioned in step a); or inserting the membrane between two PTFE sheets, each having a thickness of about 100 microns, and carrying out the membrane crosslinking in press at temperatures between 100°C and 300°C; or in a closed autoclave at the same temperatures. At the end of the crosslinking if the membrane is not transparent, step a), comprising the crosslinking, is repeated. When in step a) crosslinking is used, the thermal treatment indicated at the end of step a), which is carried out in this case after the crosslinking step, is optional. With crosslinking, the ionomer amount in excess which is then removed in step d) is reduced.

The membranes obtainable by carrying out the crosslinking show a water permeability lower than the porous ones, and this depends on the crosslinking entity. As extreme limit, membranes completely occluded to gases are obtained. However unexpectedly said membranes occluded to gases still show a good water permeability, higher than the above mentioned values. By the crosslinking process, the membrane porosity and therefore the water permeability can therefore be controlled. When the control of the porosity is carried out not by crosslinking but by the addition of an amorphous or

crystalline (per)fluoropolymer, being if amorphous different from the ionomer used in the membrane, as indicated above, at the end of step d), the (per)fluoropolymer is added, dissolved in a solvent wherein it is soluble. Methods known in the prior art are used. For example if the (per)fluoropolymer is a crystalline ionomer as impregnation solution, a hydroalcoholic solution from which the alcohol is preferably removed before impregnation, can be used. See patent USP 6,179,132. Porous membranes having partially occluded pores and hydrophilic functions, preferably under the form of salts, for example SO_3Li , can be used to prepare electrodes and separators for electrochemical applications, for example in lithium batteries.

The following Examples illustrate with non limitative purposes the invention.

EXAMPLES

Determination of the membrane water permeability

The membrane is set at the base of a vertical cylinder, supported by a porous metal plate with holes having diameter of 0.5 mm, the plate having diameter of 36 mm and permeability higher than 500,000 $\text{l}/(\text{h}.\text{m}^2.\text{Atm})$. The permeability of the metal plate is therefore such that the resistance opposed to the water flow is insignificant with respect to that of the membrane. The membrane is positioned in the measurement device

so that it results quite flat and it is not stressed by the applied pressures. 130 ml of deionized and distilled water are poured into the metal cylinder, above the membrane. The cylinder is closed and the internal pressure is regulated by feeding nitrogen. The pressure is read on a manometer and it is maintained constant at the predetermined value by using a reducer. The water which permeates through the membrane is collected in a container placed under the cylinder. One operates so that at the end of the experiment 30 ml of water remain above the membrane, to avoid that it dehydrates. The flow-rate is determined by the weighing of the collected water and by the employed time. By dividing the flow-rate by the surface of the porous septum, the flow is determined. Measurements at 0.5, 1, 1.5 and 2 Atm, corresponding to 50 KPa, 101 KPa, 150 KPa and 202 KPa, respectively, are carried out. The measurements are carried out when the membrane operates under stationary conditions, i.e. when the water flow and the pressure exerted on the liquid assume constant values in the time. Then the water permeability is determined, i.e. the volume collected in the unit of time, for unit of membrane surface and for unit of pressure. This parameter is determined by calculating the slope of the straight line obtained by reporting in a cartesian diagram the flow in function of the pressure. The slope of the straight line passing through the

origin point is calculated which gives the minimum mean square deviation with respect to the experimental values of the flows measured at the pressures of 0.5, 1, 1.5 and 2 atm.

Determination of the permeability to air (Gurley number)

The Gurley test of permeability to air measures the time in seconds necessary to obtain the flowing of 100 ml of air under a pressure corresponding to that exerted by a 12 cm water column through a membrane having a surface of 6.45 cm² (1 sq. inch). The measure is carried out in a Gurley type porosimeter (ASTM 0726-58). The specimen is fixed above the instrument cylinder and fastened among the sealing plates. The cylinder is then let softly go down. The automatic chronometer, joined to a photoelectric cell, is used to record the time (seconds) necessary to the discharge from the cylinder of the above mentioned air volume through the membrane. This time is indicated as Gurley number.

Determination of the ionomer amount in the invention membrane

The ionomer amount now present in the tested specimen is calculated by weighing, knowing the initial weight of the membrane.

Determination of the crystallinity of the ionomers

The compound is prepared for the analysis by moulding a specimen having thickness of 0.3 mm, using a suitable stencil, between two steel plates coated with PTFE at 250°C and

applying a load of 16,000 kg for one minute. The specimen is quickly cooled and treated a second time under the above described conditions furtherly lowering the thickness. At the end the specimen is let slowly cool in the press.

X-ray diffraction analyses are carried out on the specimen to verify if the ionomer shows the crystallinity peak, identified by the peak at 18° in 2θ . If the crystallinity peak is absent the ionomer is amorphous. According to the present invention an ionomer which shows a crystallinity degree lower than 5% is also considered amorphous, said per cent crystallinity degree being calculated by the per cent ratio between the peak area at 18° divided by the areas of peaks at 18° and 16.5° :

$$\frac{A_{18^\circ}}{A_{18^\circ} + A_{16.5^\circ}} \times 100$$

wherein:

A_{18° is the area of the peak at 18° in 2θ

$A_{16.5^\circ}$ is the area of the peak at 16.5° , which identifies the amorphous phase.

For the calculation of each area two Lorentz curves have been used since the two peaks are partially overlapped.

EXAMPLE 1

Preparation of an ionomer having equivalent weight 461 g/moles

In a 2 litres autoclave, the following reactants are introdu-

ced:

- 850 ml of demineralized water;
- 74 g of the monomer of formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 240 g of an aqueous solution at 5% by weight of a fluoropolyoxyalkylene having an acid end group salified with ammonium having the following formula:
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$ wherein $n/m = 10$, with average molecular weight 527;
- 13 ml of a solution at 33% by volume of an iodinated transfer agent of formula $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$ in a perfluoropolyether solvent Galden® D02;
- 2 ml of a solution at 1.5% by volume of the bis-olefin of formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ in a perfluoropolyether solvent Galden® D02.

The mixture, maintained under stirring at 700 rpm, is brought to the temperature of 60°C. Then 50 ml of an aqueous solution at a concentration of 8 g/l of ammonium persulphate (APS) are fed into the autoclave. The pressure is brought to 6 absolute atm (606 KPa) by introducing TFE. The reaction starts after 2 min. The pressure is maintained at 6 absolute atm) by feeding TFE. During the polymerization 19 g of the sulphonic monomer of formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ and 2 ml of a solution at 1.5% by volume of the bis-olefin of formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ in the solvent Galden® D02 are added for

each 9 g aliquot of fed TFE. The total amount of fed TFE into the reactor is 180 g. The reaction is stopped after 221 min from the starting by slackening the stirring, cooling the reactor and venting the TFE. The produced latex has a solid content of 25% by weight. The latex is coagulated by freezing, the polymer is separated from the mother liquors and dried at 100°C for 16 h at room pressure. The copolymer composition determined by NMR is the following as per cent by moles: 75.5% of TFE and 24.5% of sulphonic monomer, corresponding to an equivalent weight of 588 g/moles. The content by weight of iodine in the ionomer, measured by X-ray fluorescence (XRF), is of 0.55%.

The ionomer is amorphous since at the X-ray analysis it does not show the crystallinity peak.

EXAMPLE 2

Preparation of a crosslinked membrane for fuel cells containing 23% by weight of amorphous ionomer of Example 1

1.32 g of the ionomer obtained in Example 1 are dissolved in 26 g of methylperfluorobutylether (HFE® 7100). The ionomer solution is used to impregnate a porous PTFE membrane having a thickness of 40 μm , average pore diameter of 0.2 μm and weight of 87 mg, set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. 1 ml of ionomer solution which is homogeneously distributed on the whole surface of the

membrane, is deposited on each of the two sides of the membrane. After having partially evaporated the solvent at the air, the membrane is transferred in a stove at 140°C for 4 min. These impregnation and evaporation steps of the solvent are repeated a second time. The membrane appears transparent.

0.6 ml of a mixture of crosslinking agents obtained by mixing 6.8 g of Luperox 101 (2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane), 14.9 g of bis-olefin of formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ and 63.9 g of HFE 7100 are then deposited on each side of the membrane; the mixture is subsequently diluted 10 times its volume with HFE 7100. After partial evaporation of the solvent at the air, the membrane is put at 170°C for 15 min inside a closed metal vessel, placed between two plates of a press, so as to prevent the crosslinking agents to be removed by evaporation. After the crosslinking process the membrane is taken away from the frame. It appears transparent and weighs 330 mg.

The membrane is activated, i.e. the polymer sulphonyl groups SO_2F are transformed into acid sulphonic groups SO_3H , by treating the membrane for 4 h at 70°C in an aqueous KOH solution at 10% by weight, subsequently carrying out washings in demineralized water, and then treating for 4 h at room temperature in an aqueous HCl solution at 20% by weight and lastly washing with demineralized water.

The membrane is then maintained dipped in demineralized water for 1 h at 85°C and dried in a stove at 100°C. The membrane weighs 113 mg, i.e. it contains 26 mg of ionomer corresponding to 23% of the membrane weight. It appears transparent at the dry state.

- Gurley number: > 10,000 s.
- Water permeability: 25 l/(h.m².atm).

EXAMPLE 3

Determination of the membrane performance of Example 2 in fuel cell

The membrane is tested in a fuel cell having an active area of 10 cm² at 75°C, operating with hydrogen and air at 2.5 absolute atm on both electrodes, and humidifying the gases fed at 80°C. The density of the delivered current, measured at the voltages of 0.7 and 0.6 volt, is respectively of 0.37 A/cm² and 0.85 A/cm².

EXAMPLE 4 (comparative)

Preparation of a crystalline ionomer having equivalent weight 748 g/moles

In a 22 litre autoclave the following reactants are introduced:

- 15 l of demineralized water;
- 480 g of the monomer of formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 518 g of a microemulsion of fluoropolyoxyalkylenes pre-

viously obtained by mixing:

- 160.6 g of a fluoropolyoxyalkylene, having an acid end group salified with ammonium, having the formula: $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$, wherein $n/m = 10$, and having average molecular weight 527;
- 93.2 g of a perfluoropolyether oil Galden® D02 of formula $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$, wherein $n/m = 20$, having average molecular weight 450;
- 264.2 g of water.

The mixture, maintained under stirring at 540 rpm, is brought to the temperature of 75°C. Then 10 ml of an aqueous solution at a concentration of 15 g/l of ammonium persulphate (APS) are fed into the autoclave. The pressure is brought to 12 absolute atm (1212 KPa) by introducing TFE. The reaction starts after 6 min. The pressure is maintained at 12 absolute atm by feeding TFE. During the polymerization 80 g of the sulphonic monomer of formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ are added for each 107 g aliquot of fed TFE. The total amount of TFE fed to the reactor is 2140 g. The reaction is stopped after 318 min from the starting by slackening the stirring, cooling the reactor and venting the TFE. The produced latex has a solid content of 18% by weight. The latex is coagulated in a solution of nitric acid 1M, and the obtained coagulum is washed until neutrality of the washing waters.

The so obtained polymer is activated as in Example 1.

Some grams of the so obtained polymer are titrated as described in Example 1. The ionomer has an equivalent weight of 748 g/moles.

The ionomer has a crystallinity of 11%.

EXAMPLE 5 (comparative)

Preparation of a membrane for fuel cells containing 22% by weight of the crystalline ionomer of the comparative Example 4

The polymer obtained in the comparative Example 4 is dissolved at a concentration of 5% by weight in a mixture formed by methanol, water and a fluoropolyether (H-Galden® degree B) in the ratios 85/11.6/3.4 by weight, according to the teaching of patent application EP 1,004,615. The so prepared ionomer solution is used to impregnate a porous PTFE membrane having a thickness of 40 μm , average pore diameter of 0.2 μm and weight of 82 mg, set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. The membrane is dipped in the above prepared solution and put in a stove at 140°C for 5 minutes. The dried membrane weighs 105 mg, i.e. it contains 23 mg of ionomer, corresponding to 22% of the membrane weight. It appears transparent at the dry state.

- Gurley number: > 10,000 s.
- Water permeability: n.d.

EXAMPLE 6 (comparative)Determination of the membrane performance of the comparative Example 5 in fuel cell

The membrane is tested in a fuel cell having an active area of 10 cm² at 75°C, operating with hydrogen and air at 2.5 absolute atm on both electrodes, and humidifying the fed gases at 80°C. The density of the delivered current, measured at the voltages of 0.7 and 0.6 volt, is respectively of 0.21 A/cm² and 0.52 A/cm², therefore said current densities are respectively, as average value, lower than about 40% both at 0.7 volt and at 0.6 volt.

EXAMPLE 7Preparation of an ionomer having equivalent weight 524 g/moles

In a 2 litre autoclave the following reactants are introduced:

- 850 ml of demineralized water;
- 74 g of the monomer of formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 240 g of an aqueous solution at 5% by weight of a fluoro-polyoxyalkylene having an acid end group salified with ammonium ion having the formula:
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$, wherein $n/m = 10$, and having average molecular weight 527;
- 6.5 ml of a solution at 33% by volume of an iodinated transfer agent of formula $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$ in a perfluoropolye-

ther solvent Galden® D02;

- 2 ml of a solution 1.5% by volume of the bis-olefin of formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ in a perfluoropolyether solvent Galden® D02.

The mixture, maintained under stirring at 700 rpm, is brought to the temperature of 60°C. Then 50 ml of an aqueous solution at a concentration of 16 g/l of ammonium persulphate (APS) are fed into the autoclave. The pressure is brought to 5 absolute atm (505 KPa) by introducing TFE. The reaction starts after 14 min. The pressure is maintained at 5 absolute atm by feeding TFE. During the polymerization 17 g of the sulphonic monomer of formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ and 2 ml of a solution 1.5% by volume of the bis-olefin of formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ in the solvent Galden® D02 are added for each 8 g aliquot of fed TFE. The total amount of TFE fed to the reactor is 160 g. The reaction is stopped after 296 min from the starting by slackening the stirring, cooling the reactor and venting the TFE. The produced latex has a solid content of 25% by weight. The latex is coagulated by freezing, the polymer is separated from the mother liquors and dried at 100°C for 16 h at room pressure. The polymer composition determined by NMR, as per cent by moles is the following: 70.9% of TFE and 29.1% of sulphonic monomer, corresponding to an equivalent weight of 524 g/moles. The content by weight of

iodine in the ionomer, measured by X-ray fluorescence (XRF), is of 0.30%.

The ionomer is amorphous since at X rays analysis the crystallinity peak is not noticed.

EXAMPLE 8

Preparation of a crosslinked porous membrane containing an ionomer amount of Example 7 in an amount equal to 13% by weight.

29.9 g of the ionomer having equivalent weight 524 g/moles are dissolved in 433 g of methylperfluorobutylether (HFE 7100). The so prepared ionomer solution is used to impregnate a porous PTFE membrane having a thickness of 40 μm , porosity (average pore diameter) of 0.2 μm and weight of 111 mg, set on a PTFE frame having an internal diameter of 60 mm. The membrane is impregnated with the solution on each side depositing thereon a solution head. Subsequently it is vertically set for some seconds to remove the impregnating solution excess from the surface and put in a stove at 100°C for 5 min. The impregnation step, including the passage in the stove, is repeated twice, obtaining a transparent membrane.

1.6 ml of a mixture of crosslinking agents obtained by mixing 6.8 g of Luperox 101 (2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane), 14.9 g of bis-olefin of formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ and 63.9 g of HFE 7100 are then deposited on each side

of the membrane; the mixture is subsequently diluted 10 times its volume with HFE 7100. After partial evaporation of the solvent at the air, the membrane is put at 170°C for 15 min inside a closed metal vessel, placed between two plates of a press, so as to prevent the crosslinking agents to be removed by evaporation. After the crosslinking process the membrane is taken away from the frame. It appears transparent and weighs 429 mg. The membrane is activated as described in Example 2.

The membrane is then maintained dipped in demineralized water for 1 h at 85°C and dried in a stove at 100°C. The membrane weighs 128 mg, i.e. it contains 17 mg of ionomer corresponding to 13% of the membrane weight (support + ionomer). It appears white at the dry state and transparent when wetted with water.

- Gurley number: > 232 s.
- Water permeability: 350 l/(h.m².atm).

EXAMPLE 9

Determination of the membrane performance of Example 8 in fuel cell

The membrane is tested in a fuel cell having an active area of 10 cm² at 75°C, operating with hydrogen and air at 2.5 absolute atm on both electrodes, and humidifying the gases fed at 80°C. The density of the delivered current, measured at the voltages of 0.7 and 0.6 volt, is respectively of 0.21 A/cm²

and 0.57 A/cm².

This membrane shows current density at the two tested voltages, equal to or higher than those of the membrane of the comparative Example 6, even though it has a lower ionomer content (in the membrane of the comparative Example 6 the ionomer content is 22%) and even though it is porous to gases on the basis of the Gurley test.

This is surprising since according to the prior art a membrane in order to function in fuel cells must guarantee a substantial impermeability to gases and therefore give a Gurley number > 10,000. The density of the delivered current using the membrane of the present Example in the fuel cell shows that under the working conditions the membrane behaves even better than that of the comparative Example 6 which has a very high Gurley number. Therefore under the working conditions in the fuel cell also the membrane of the present Example is substantially impermeable to gases.

CLAIMS

1. Porous hydrophilic membranes comprising a porous inert support on which an ionomer is deposited, said membranes characterized in that they have an ionic conductivity in electrochemical cells and a water permeability higher than $1 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$; the ionomer being under amorphous form and having the hydrophilic group in the acid form.
2. Membranes according to claim 1 having pores partially or totally occluded to gases.
3. Membranes having pores totally occluded to gases according to claims 1-2 containing an ionomer amount higher than about 30% by weight.
4. Membranes having pores partially occluded to gases according to claims 1-2 containing an ionomer amount lower than about 20% by weight.
5. Membranes according to claims 1-4 wherein the porous support is formed by (per)fluoropolymers, preferably PTFE, still more preferably bistretched PTFE.
6. Membranes according to claims 1-5 wherein the ionomers are (per)fluorinated polymers and they preferably have SO_3H and/or $-\text{COOH}$, preferably SO_3H , functionality, and an equiavalent weight such as to result amorphous.
7. Membranes according to claim 6 wherein the ionomers com-

prise:

- (A) monomeric units deriving from one or more fluorinated monomers containing at least one ethylene unsaturation;
 - (B) fluorinated monomeric units containing functional groups transformable into hydrophilic groups preferably $-\text{SO}_2\text{F}$ and/or COOR , COF , wherein R is a C_1 - C_{20} alkyl radical or a C_6 - C_{20} aryl radical, in such an amount to give the above indicated equivalent weight, the functional groups being converted into hydrophilic groups, preferably into $-\text{SO}_3\text{H}$ and/or $-\text{COOH}$ groups in the final membrane if the functional groups were $-\text{SO}_2\text{F}$ and/or $-\text{COOR}$, $-\text{COF}$.
8. Membranes according to claim 7 wherein the fluorinated monomers of type (A) are selected from the following:
- vinylidene fluoride (VDF);
 - C_2 - C_8 perfluoroolefins, preferably tetrafluoroethylene (TFE);
 - C_2 - C_8 chloro- and/or bromo- and/or iodo-fluoroolefins, such as chlorotrifluoroethylene (CTFE) and bromotrifluoroethylene;
 - $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (per)fluoroalkylvinylethers (PAVE), wherein R_f is a C_1 - C_6 (per)fluoroalkyl, for example trifluoromethyl, bromodifluoromethyl, pentafluoropropyl;

- $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ perfluoro-oxyalkylvinylethers, wherein X is a $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ perfluoro-oxyalkyl having one or more ether groups, for example perfluoro-2-propoxy-propyl.

9. Membranes according to claims 7-8 wherein the fluorinated monomers of type (B) are selected from the following:

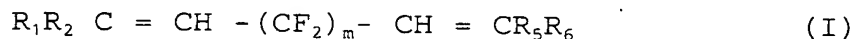
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$

wherein X = Cl, F or CF_3 ; $n = 1-10$;

- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{Ar}-\text{SO}_2\text{F}$ wherein Ar is an aryl ring;
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{COF}$
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CFX}-\text{COF}$

wherein X = Cl, F or CF_3 ; $n = 1-10$.

10. Membranes according to claims 1-9 wherein the ionomers contain from 0.01 to 5% by moles of monomeric units deriving from a bis-olefin of formula:



wherein:

$m = 2-10$, preferably 4-8;

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_5, \text{R}_6$, equal to or different from each other, are H or $\text{C}_1\text{-C}_5$ alkyl groups.

11. Membranes according to claims 1-10 wherein the ionomers comprise:

- monomeric units deriving from TFE;

- monomeric units deriving from $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$;
 - monomeric units deriving from the bis-olefin of formula (I);
 - iodine atoms in end position.
12. Membranes according to claims 1-11 wherein the amorphous ionomer shows a substantial absence of crystallinity.
 13. Membranes according to claims 1-11 wherein the amorphous ionomer has a residual crystallinity lower than 5%, preferably lower than 1%.
 14. Membranes according to claims 1-13 wherein the (per)fluorinated ionomers are crosslinked.
 15. Membranes according to claims 1-13 containing one or more amorphous or crystalline (per)fluoropolymers, the amorphous ones being different from the ionomer used in the membrane.
 16. Membranes according to claim 15 wherein the (per)fluoropolymers are of crystalline ionomeric type.
 17. Use of the membranes according to claims 1-16 in electrochemical cells.
 18. Use of the membranes according to claim 17 for fuel cells.
 19. Use of the membranes according to claim 18 wherein in the fuel cells the membranes of claim 4 are used and an air pressure is used at the cathode side higher than that of

the hydrogen at the anode side, the fed hydrogen coming from reforming and therefore containing CO.

20. A process for preparing hydrophilic porous membranes according to claims 1-16, comprising a porous support formed by a (per)fluorinated polymer, and amorphous (per)fluorinated ionomers containing hydrophilic groups, preferably having a $\text{-SO}_3\text{H}$ or -COOH functionality, said process comprising the following steps:

- a) impregnation of the porous support formed by the (per)fluorinated polymer, with a (per)fluorinated ionomer having hydrolyzable functions, preferably $\text{-SO}_2\text{F}$, -COOR , -COF , wherein R is a $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyl radical or a $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ aryl radical, using a solution of the ionomeric compound in fluorinated organic solvent at a concentration in the range 1-20% by weight, preferably 4-20% by weight until obtaining a membrane having the pores substantially filled by the ionomeric solution, the impregnation is carried out at temperatures between the room temperature and 120°C , preferably between 15°C and 40°C ; the so impregnated membrane is subjected to thermal treatment at temperatures from 50° to 200°C , preferably from 120° to 160°C until substantial removal of the solvent and obtainment of a substantially transparent

- membrane, optionally step a) is repeated until the membrane appears substantially transparent;
- b) treatment of the membrane obtained in a) with inorganic strong, preferably aqueous, alkales, i.e. bases which are completely dissociated in water, to obtain the conversion of the functional groups into hydrophilic groups, preferably from $\text{-SO}_2\text{F}$ into -SO_3^- , and of the -COOR , -COF groups into -COO^- groups;
- c) treatment of the membrane obtained in b) with inorganic strong acids, i.e. acids which are completely dissociated in aqueous solution, obtaining the (per)fluorinated ionomer in acid hydrophilic form;
- d) optionally treatment with water at temperatures in the range 50°C - 100°C , in case repeated, until removal of the ionomer in excess and neutral pH of the washing waters.
21. A process according to claim 20 wherein in step a) the solvent has a boiling point at room pressure lower than 180°C , preferably lower than 120°C .
22. A process according to claims 20-21 wherein in step b) the used strong alkales are the hydroxides of the Group Ia metals.
23. A process according to claims 20-22 wherein at the end of step b) washings with water are carried out until a neu-

tral pH of the washing waters is obtained.

24. A process according to claims 20-23 wherein the ionomer is crosslinked by adding to the impregnation solution a) crosslinking agents.
25. A process according to claim 24 wherein crosslinking takes place by adding peroxides to the impregnation solution and operating at temperatures from 100 to 300°C.